



(43) 国際公開日 2003 年9 月18 日 (18.09.2003)

(10) 国際公開番号 WO 03/076541 A1

東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 小

坪秀史 (KOTSUBO, Hidefumi) [JP/JP]; 〒187-0031 東 京都 小平市 小川東町 3-1-1 株式会社ブリデスト

ン内 Tokyo (JP). 稲宮 隆人 (INAMIYA, Takato) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都 小平市 小川東町 3-1-1 株式会

(51) 国際特許分類7:

C09J 7/02, G11B 7/26

(21) 国際出願番号:

PCT/JP03/02786

(22) 国際出願日:

2003年3月10日(10.03.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-68552 特願2002-70540 特願2002-81616

2002年3月13日(13.03.2002) JP JP 2002年3月14日(14.03.2002)

2002年3月22日(22.03.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会 社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都 中央区 京橋一丁目 1 O 番 1号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

社ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(74) 代理人: 江藤 聡明 (ETOH, Toshiaki); 〒104-0031 東京 都 中央区 京橋 2-8-1 8 昭和ビル 9 F Tokyo (JP).

添付公開書類:

国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北野 秀樹 (KI-TANO, Hideki) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都 小平市 小川 2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTO-CURABLE ADHESIVE SHEET, PHOTO-CURABLE TRANSFER SHEET, OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND METHOD FOR PREPARING OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 光硬化性接着シート、光硬化性転写シート、光情報記録媒体及び光情報記録媒体の製造方法

(57) Abstract: A method for preparing an optical information recording medium which comprises pressing two substrates for optical information recording having projections and depressions as recording pits and grooves via a photo-curable adhesive sheet which comprises a photo-curable composition containing a reactive polymer having a photo-polymerizable functional group and having a transition temperature of 20°C, and exhibits a light transmissivity in a wavelength region of 380 to 420 nm of 70 % or more, and then subjecting the resultant laminated product to photo-curing; a method for preparing an optical information recording medium which comprises placing a photo-curable transfer sheet which comprises a photo-curable composition containing a reactive polymer having a photo-polymerizable functional group and being capable of deforming through the application of pressure, on the rugged surface of a substrate having projections and depressions as recording pits and grooves so as to contact with the rugged surface, pressing them to form a laminate wherein a surface of said photo-curable transfer sheet is closely attached along said rugged surface, and then curing the photo-curable transfer sheet of said laminate by the irradiation with an ultraviolet ray; and a photo-curable transfer sheet which comprises a photo-curable composition containing a reactive polymer having a photo-polymerizable functional group and being capable of deforming through the application of pressure and has a surface roughness (Ra) of at least one surface thereof of 30 nm or less.

(57) 要約: 記録ピット及びグルーブとして表面に凹凸を有する光情報記録基板2枚を、光重合性官能基を有する反応 性ポリマーを含み且つガラス転移温度が20℃以下である光硬化性組成物のからなり、380~420nmの波長領域の光透 過率が70%以上である光硬化性接着シートを介して押圧し、次いで光硬化させる光情報記録媒体の製造方法;記録 ピット、グルーブとしての凹凸を有する基板の該凹凸表面に、光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み且つ 加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写シートを、凹凸表面に接触するように裁置し、これら を押圧して該光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着された積層体を形成し、次いで該積層体の光硬 化性転写シートを紫外線照射により硬化させる光情報記録媒体の製造方法;並びに光重合性官能基を有する反応性 ポリマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物からなり、そして少なくとも一方の表面の表面粗さRaが 30nm以下である光硬化性転写シート。

明細書

光硬化性接着シート、光硬化性転写シート、光情報記録媒体 及び光情報記録媒体の製造方法

5 [発明の背景]

10

1. 発明の属する技術分野

本発明は、DVD(Digital Versatile Disc)、CD(Compact Disc)、光磁気ディスク、ハードディスク等の大容量の文字、音声、動画像等の情報をディジタル信号として記録された及び/又は記録可能な光情報記録媒体、光情報記録媒体の製造方法、この媒体の作製に有用な光硬化性接着シート及び光硬化性転写シートに関する。

2. 関連する従来の技術の記述

ディジタル信号として表面にピットが形成された記録済み光情報記録媒体として、CD-ROMが広く使用されているが、最近、動画像の記録も可能な両面にピット記録がなされたDVDが、CDの次世代記録媒体として注目され、徐々に使用されるようになってきている。またピット及びグルーブが形成されたユーザが記録可能なCD-R、DVD-R、DVD-RW等も注目されている。ユーザが記録可能な媒体として、さらに、光磁気ディスク、ハードディスク等も知られている。

両面に記録層を持つDVDには、例えば、図12に示すようにそれぞれ片面に信号ビットを形成した2枚の透明樹脂基板1,2の該信号ビット形成面にそれぞれ反射層1a,2aを形成し、これら反射層1a,2aを互いに対面させた状態で基板1,2を接着剤層3を介して貼り合わせ、接合した両面読み出し方式のもの、及び、図13に示すように、それぞれ片面に信号ビットを形成した基板1,2において、一方の基板1の信号ビット面に半透明層1bを形成すると共に、他方の基板2の信号ビット面に反射層2aを形成し、これら半透明層1bと反射層2aとを対向させた状態で基板1,2を接着剤層3を介して貼り合わせ、接合した片面読み出し方式のものとが知られている。

10

20

上記両面読み出しDVDの製造は、従来、一般に前記信号ピットの凹凸が雄雌 反対の凹凸を有するスタンパを用いて、ポリカーボネート樹脂を溶融し、射出成 形することにより表面に凹凸を有する透明樹脂基板を作製し、この凹凸表面にア ルミニウム等の金属をスパッタリング等により蒸着することによって反射層を形 成し、この反射層が形成された透明樹脂基板2枚を反射層を対向させて接着剤で 貼り合わせることにより行われていた。このような接着剤には、一般に液状の紫 外線硬化性樹脂が使用される。

上記DVD等の光情報記録媒体の製造では、上記のように基板の接着等の接着 工程が通常必要である。光情報記録媒体は光により情報の記録、読み出しを行う ため、得られる基板の厚さが均一であり、反り等の変形が無く、さらに透明であ ることが要求される。前記の液状の紫外線硬化性樹脂を接着剤として用いた場合、 得られる接着剤層は、透明性は良好であるが硬化収縮が大きく、反り等が発生し やすいため、寸法安定性が問題となる場合がある。

特開平11-273147号公報には、表面に凹凸を有する射出成形基板と透明フィルムを接着するために、液状の紫外線硬化樹脂に加えて、感圧性粘着シート、或いはドライフォトポリマーを使用している。しかしながら、ドライフォトポリマーは透明性が低く好ましくない旨記載されている。

一方、記録すべき情報量の増大に伴い、現在使用されているDVDよりも記憶容量の大きい新たな光情報記録媒体も提案されている。その実現のためには信号ピット、グループを小さくするだけでなく、信号読み取りのための再生用レーザ(或いは書き込み用レーザ)の波長も短くする必要があり、波長が短くなることによってピット面までの距離が短くなることから、光情報記録基板の厚さを小さくする必要もある。このため使用される接着剤の層も薄くすることが望ましい。

例えば、2002年2月10日に次世代光ディスクの統一規格「ブルーレイ・25 ディスク (Blu-ray Disc)」が提案されている。主な仕様は、記録容量:23.3/25/27GB、レーザ波長:405nm(青紫色レーザ)、レンズ開口数(N/A):0.85、ディスク直径:120mm、ディスク厚:1.2mm、トラックピッチ:0.32μm等である。

上記のようにブルーレイ・ディスクでは、溝の幅が狭く、且つピットも小さく

10

15

20

25

なっている。このため読み取りレーザのスポットを小さく絞る必要があるが、スポットを小さくするとディスクの傾きによる影響を大きく受けるようになり、再生しようとするDVDがわずかに曲がっていても再生できなくなる。このような不利を補うため、基板の厚さを薄くし、またレーザ照射側のピット上のカバー層の厚さを0.1mm程度にすることが考えられている。

日経エレクトロニクス(NIKKEI ELECTRONICS)、2001.11.5号の68頁に上記要求に合うDVDの製造方法が記載されている。図14を参照しながら説明する。凹凸表面に反射層(又は記録層)6aを有するディスク基板(1.1mm)4aのその反射層上に紫外線硬化樹脂5Aを塗布により設け、凹凸表面に反射層(又は記録層)を有するポリカーボネート製スタンパ4bの上に紫外線硬化樹脂5Bを塗布により設ける。次いで、基板を表裏反転させて、基板とスタンパを貼り付け、スタンパ側から紫外線を照射して紫外線硬化樹脂樹脂5A及び5Bを硬化させる。紫外線硬化樹脂5Bの層からスタンパ4bを除去し、その凹凸面に反射層(又は記録層)6bを形成し、その上にカバー層(厚さ0.1mm程度)7を形成する

[発明の要旨]

このようなDVDよりも記憶容量の大きい新たな光情報記録媒体の実現のために、特に前記接着(剤)層の欠点を鑑みなされた本発明の第1発明は、光情報記録媒体の作製に有利に使用することができる光硬化性接着シートを提供することをその目的とする。

また、本発明の第1発明は、寸法安定性に優れ、高い透明性を有する、光情報 記録媒体の製造に有用な光硬化性接着シートを提供することをその目的とする。

さらに、本発明の第1発明は、上記光硬化性接着シートを用いて光情報記録媒体を製造する方法を提供することをその目的とする。

また、前記日経エレクトロニクスに記載の方法において、ディスク基板及びスタンパの表面には、塗布により紫外線硬化樹脂が設けられ、さらにその後基板を表裏反転させて、スタンパと貼り付けている。このように塗布及び反転の複雑な工程を行う必要があり、また反転して基板とスタンパを貼り付けする際、粘チョ

ウな紫外線硬化樹脂同士の接触の際に気泡の発生等の不利があり、良好な貼り付けを行うことができないとの問題がある。さらに、上記紫外線硬化樹脂は硬化時 に収縮が大きく、得られる媒体の反り等の変形が目立つとの問題もある。

かかる点に鑑みなされた本発明の第2発明は、凹凸面を有するディスク基板上に、もう一層の凹凸面を有する層を形成するための方法として、極めて簡便で生 産性に優れた光情報記録媒体の製造方法を提供することをその目的とする。

また、第2発明は、凹凸面を有するディスク基板の凹凸面を簡易に且つ精確に 転写することができる光情報記録媒体の製造方法を提供することをその目的とす る。

10 さらに、第2発明は、凹凸面を有するディスク基板の凹凸面とスタンパの凹凸面とを、連続的、簡易に、且つ精確に転写することができる光情報記録媒体の製造方法を提供することをその目的とする。

さらにまた、第2発明は、上記方法により得られる反り等の変形の少ない寸法 安定性に優れた光情報記録媒体を提供することをその目的とする。

15 また、第2発明は、精確に転写された凹凸面を有し、表面平滑性に優れた光情報記録媒体、特に厚さの薄い基板を有する光情報記録媒体を提供することをその目的とする。

一方、前記のように、DVDの透明樹脂基板(光情報記録基板)は、スタンパ20 を用いたポリカーボネートの射出成形により得られるが、このような射出成形によるピット形成は、特に厚さが300μm以下の薄い基板の場合には、スタンパからポリカーボネート樹脂へのピット形状の転写の精度が低下するとの問題がある(前記特開平11-273147号公報参照)。そして、本発明者等は、さらにピット、グルーブのランド部が粗面となるとの問題も見出した。

25 本出願人は、このような点に鑑みて、光情報記録媒体の基板作成用スタンパの 凹凸面に押圧により簡易に且つ精確に転写することができ、特に300μm以下 の薄い基板を有利に得ることができ、硬化収縮の小さい光硬化性転写シートを既 に出願している(特願2001-305946号)。これは前記の本発明の製造 方法に使用されている。しかしながら、このような転写シートは、硬化収縮が小

15

さい反面、表面平滑性が十分とは言えない場合があった。凹凸が形成されていない基板の反対側表面は、記録又は再生のためのレーザを照射する側であり、この表面の凹凸が大きいと、記録、再生に誤りが生じやすくなる。

かかる点に鑑みなされた本発明の第3発明は、光情報記録媒体の基板作成用スタンパの凹凸面に押圧により簡易に且つ精確に転写することができ、特に300 μ m以下の薄い基板を有利に得ることができ、且つ表面平滑性が良好な光硬化性転写シートを提供することをその目的とする。

また第3発明は、上記光硬化性転写シートの製造方法を提供することもその目的とする。

10 さらに、第3発明は、スタンパの凹凸面が精確に転写され、その反対側表面(レーザ照射側)の平滑性に優れた光情報記録媒体の作成に好適な光硬化性転写シートを提供することをその目的とする。

さらにまた、第3発明は、精確なピット信号及び/又はグルーブが形成され、 その反対側表面(レーザ照射側)の平滑性に優れた光情報記録媒体の作成に好適 な光硬化性転写シートを提供することをその目的とする。

本発明は、DVDよりも記憶容量の大きい新たな光情報記録媒体の実現を可能にする発明で、特に光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む特定の光硬化性組成物を用いる点が共通するものである。

20 上記第1発明の目的は、重量平均分子量が5000以上である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み且つガラス転移温度が20℃以下である光硬化性組成物のからなり、380~420nmの波長領域の光透過率が70%以上であることを特徴とする光硬化性接着シートにより達成することができる。

上記光硬化性接着シートにおいて、反応性ポリマーのガラス転移温度が20℃ 以下であることが好ましい。これにより常温での押圧によって凹凸の形成が容易となる。光硬化性接着シートは380~420nmの波長領域の光透過率が一般に70%以上、特に80%以上であることが好ましい。また好ましくは380~600nm、特に380~800nmの波長領域の光透過率が70%以上であることが好ましい。これにより得られる媒体にレーザによる信号の読み取りを行っ

20

た場合に、エラーの無い操作が保証される。上記光硬化性接着層の硬化収縮率が 8%以下であることが好ましい。

また、反応性ポリマーが、アクリル樹脂であることが好ましい。反応性ポリマーが、光重合性官能基を $1\sim5$ 0モル%含むことが好ましい。光重合性官能基が、 (メタ)アクリロイル基であることが好ましい。特に好ましい反応性ポリマーは、 光重合性基をウレタン結合を介して有するアクリル樹脂である。 光硬化性組成物 は一般に光重合開始剤を $0.1\sim10$ 質量%含んでいる。 また光硬化性接着層の 厚さが $5\sim300$ μ mであることが好ましい。 光硬化性接着シートの少なくとも 一方の表面に(特に両面に)剥離シートが貼り付けられていることが好ましい。

10 また、第1発明は、記録ピット及び/又はグルーブとして表面に凹凸を有する 光情報記録基板2枚を、各凹凸表面を対向させて、上記の光硬化性接着シートを 介して押圧し、次いで光硬化させることを特徴とする光情報記録媒体の製造方法 にもある。

上記方法において、押圧を減圧下にて行うこと、また押圧を常温で行うことが 15 好ましい。

本発明の第2発明は、表面に記録ピット及び/又はグルーブとしての凹凸を有する基板の該凹凸表面に、重量平均分子量が5000以上である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写シートを、その一方の表面が該凹凸表面に接触するように裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着された積層体を形成し、次いで該積層体の光硬化性転写シートを紫外線照射により硬化させることを特徴とする光情報記録媒体の製造方法にある。

上記製造方法において、押圧を減圧しながら行うことが、気泡の発生を抑える 25 ことができ好ましい。基板の凹凸表面には一般に反射層が形成されている。反射 層の代わりに記録層を設けても良い(その際、通常ピットの代わりにグルーブが 形成される)。

また第2発明は、表面に記録ピット及び/又はグルーブとしての凹凸を有する 基板の該凹凸表面に、重量平均分子量が5000以上である光重合性官能基を有

する反応性ポリマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光 硬化性転写シートを、その一方の表面が該凹凸表面に接触するように裁置し、こ れらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着させる工 程、

5 該積層体の光硬化性転写シートの基板と接触していない側の表面に、表面に記録ピット及び/又はグルーブとしての凹凸を有するスタンパの該凹凸表面を裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着した積層体を形成する工程、及び

該積層体の光硬化性転写シートを紫外線照射により硬化させ、次いでスタンパ 10 を除去することにより、硬化シートの表面に記録ピットを設ける工程 を含む光情報記録媒体の製造方法にもある。

上記製造方法において、凹凸を有する硬化シートの表面に、さらに有機ポリマーフィルムを接着剤層を介して貼付することが好ましい。或いは、凹凸を有する硬化シートの表面に、さらに光硬化性転写シートを押圧し、紫外線照射により硬化させても良い。基板の凹凸表面に反射層が形成されており、そして記録ピットを有する硬化シートの表面にさらに半透明反射層を形成することが好ましい。押圧を減圧しながら行うことが好ましい。

上述の製造方法において;光硬化性転写シートの光硬化性組成物のガラス転移温度が20℃以下であることが好ましい。これにより常温での押圧により凹凸の形成が容易となる。光硬化性転写シートは380~420nmの波長領域(好ましくは380~600nm、特に380~800nmの波長領域)の光透過率が70%以上であることが好ましい。これにより得られる媒体にレーザによる信号の読み取りを行った場合に、エラーの無い操作が保証される。上記光硬化性転写シートの硬化収縮率が8%以下であることが好ましい。

25 反応性ポリマーのガラス転移温度が20℃以下であることが好ましい。また反応性ポリマーが、光重合性官能基を1~50モル%含むことが適当な硬化性、硬化被膜強度を得る上で好ましい。特に好ましい反応性ポリマーは、光重合性基をウレタン結合を介して有するアクリル樹脂である。光重合性官能基が、(メタ)アクリロイル基であることが、硬化性の点で好ましい。光硬化性組成物が、光重

10

15

20

合開始剤を $0.1\sim10$ 質量%含むことが適当な硬化性を得る上で好ましい。光硬化性転写シートの厚さが $1\sim1200\mu$ m (特に $5\sim300\mu$ m) であることが、転写性、作業性の点から好ましい。上記光硬化性転写シート少なくとも一方の表面の表面粗さRaが30nm以下(好ましくは10nm以下)であることが好ましい。

また、本発明の第3発明は、重量平均分子量が5000以上である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物からなり、そして少なくとも一方の表面の表面粗さRaが30nm以下(好ましくは10nm以下)である光硬化性転写シートにある。

上記光硬化性転写シートにおいて、光硬化性組成物のガラス転移温度が20℃以下であることが好ましい。これにより常温での押圧により凹凸の形成が容易となる。光硬化性転写シートは380~420nmの波長領域(好ましくは380~600nm、特に380~800nmの波長領域)の光透過率が70%以上であることが好ましい。これにより得られる媒体にレーザによる信号の読み取りを行った場合に、エラーの無い操作が保証される。上記光硬化性転写層の硬化収縮率が8%以下であることが好ましい。

反応性ポリマーが、光重合性官能基を $1\sim5$ 0 モル%含むことが適当な硬化性、硬化被膜強度を得る上で好ましい。特に好ましい反応性ポリマーは、光重合性基をウレタン結合を介して有するアクリル樹脂である。光重合性官能基が、(メタ)アクリロイル基であることが、硬化性の点で好ましい。光硬化性組成物が、光重合開始剤を $0.1\sim1$ 0 質量%含むことが適当な硬化性を得る上で好ましい。光硬化性転写層の厚さが $5\sim3$ 0 0 μ mであることが、転写性、作業性の点から好ましい。

25 また上記光硬化性転写シートは、重量平均分子量が5000以上である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物を溶融状態で、表面粗さRaが30nm以下である支持体の該表面上に流延することにより;或いは重量平均分子量が5000以上である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物を含む塗布

20

25

液を、表面粗さRaが30nm以下である支持体の該表面上に塗布、乾燥することにより有利に得ることができる。

第3発明では、記録ピット及び/又はグルーブとして表面に凹凸を有するスタンパの該凹凸表面に、上記光硬化性転写シートが該凹凸表面に沿って密着されてなる積層体も有利に得ることができる。

さらに、上記光硬化性転写シートの硬化被膜からなり、該硬化被膜の一方の表面に記録ピット及び/又はグルーブとしての凹凸が形成された光情報記録基板であって、該硬化被膜の凹凸表面と反対側の表面の表面粗さRaが30nm以下であることを特徴とする光情報記録基板;

10 表面に記録ピット及び/又はグルーブとしての凹凸を有し、その凹凸表面に形成された反射層を有する光情報記録基板と、表面に記録ピット及び/又はグルーブとしての凹凸を有し、その凹凸表面に形成された半透明反射層を有する光情報記録基板とを、反射層同士を対向させて、接着剤層を介して貼り合わせてなる光情報記録媒体であって、

15 少なくとも一方の基板が、上記光硬化性転写シートの硬化被膜からなり、該硬化被膜の凹凸表面と反対側の表面の表面粗さRaが30nm以下であることを特徴とする光情報記録媒体;

表面に記録ピット及び/又はグルーブとしての凹凸を有し、その凹凸表面に形成された反射層を有する光情報記録基板と、表面に記録ピット及び/又はグルーブとしての凹凸を有し、その凹凸表面に形成された半透明反射層を有する光情報記録基板とを、前者の反射層の無い表面に後者の半透明反射層を接着剤層を介して貼り合わせてなる光情報記録媒体であって、

少なくとも一方の基板が、上記光硬化性転写シートの硬化被膜からなり、該硬化被膜の凹凸表面と反対側の表面の表面粗さRaが30nm以下であることを特徴とする光情報記録媒体;も有利に得ることができる。

また、第3発明では、光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み且つ加圧 により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写シートの硬化被膜からな り、該硬化被膜の一方の表面に記録ピット及び/又はグルーブとしての凹凸が形 成された光情報記録基板であり、該凹凸表面と反対側の表面に紫外線硬化性樹脂

10

15

20

の塗布層の硬化被膜である表面平滑化層が形成され且つこの層の表面粗さRaが 30nm以下であることを特徴とする光情報記録基板;

表面に記録ピット及び/又はグルーブとしての凹凸を有し、その凹凸表面に形成された反射層を有する光情報記録基板と、表面に記録ピット及び/又はグルーブとしての凹凸を有し、その凹凸表面に形成された半透明反射層を有する光情報記録基板とを、反射層同士を対向させて、接着剤層を介して貼り合わせてなる光情報記録媒体であって、

少なくとも一方の基板が、重量平均分子量が5000以上である光重合性官能 基を有する反応性ポリマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物から なる光硬化性転写シートの硬化被膜からなり、該硬化被膜の凹凸表面と反対側の 表面に紫外線硬化性樹脂の塗布層の硬化被膜である表面平滑化層が設けられ且つ この層の表面粗さRaが30nm以下であることを特徴とする光情報記録媒体;

表面に記録ピット及び/又はグルーブとしての凹凸を有し、その凹凸表面に形成された反射層を有する光情報記録基板と、表面に記録ピット及び/又はグルーブとしての凹凸を有し、その凹凸表面に形成された半透明反射層を有する光情報記録基板とを、前者の反射層の無い表面に後者の半透明反射層を接着剤層を介して貼り合わせてなる光情報記録媒体であって、

少なくとも一方の基板の、少なくとも凹凸表面を含む層が、重量平均分子量が 5000以上である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写シートの硬化被膜からなり、 該硬化被膜の凹凸表面と反対側の表面に紫外線硬化性樹脂の塗布層の硬化被膜で ある表面平滑化層が設けられ且つこの層の表面粗さRaが30nm以下であることを特徴とする光情報記録媒体; も有利に得ることができる。

上記光情報記録媒体において、表面粗さRaが10nm以下であることが好ましい。光硬化性組成物のガラス転移温度が20℃以下であることが好ましい。光硬化性転写シートの硬化被膜の380~420nmの波長領域の光透過率が70%以上であることが好ましく、380~800nmの波長領域の光透過率が70%以上であることが好ましい。反応性ポリマーが、光重合性官能基を1~50

モル%含むことが好ましい。特に好ましい反応性ポリマーは、光重合性基をウレタン結合を介して有するアクリル樹脂である。光重合性官能基が、(メタ)アクリロイル基であること、光硬化性組成物が、光重合開始剤を 0. 1~10質量%含むこと、光硬化性転写シートの厚さが 5~300 μ mであることが好ましい。

5

25

[図面の簡単な説明]

第1図は、本発明の第1発明の光硬化性接着シートの実施形態の一例を示す断 面図である。

第2図は、第1発明の光情報記録媒体の製造方法の一例を示す断面図である。

10 第3図は、第1発明の光情報記録媒体の製造方法の別の一例を示す断面図である。

第4図は、二重真空室方式の装置を用いた押圧法を説明するための該略図である。

第5図は、本発明の第2発明で使用される光硬化性転写シートの実施形態の一 15 例を示す断面図である。

第6図は、第2発明の光情報記録媒体の製造方法の一例を示す断面図である。 第7図は、第2発明の光情報記録媒体の一例を示す断面図である。

第8図は、本発明の第3発明の光硬化性転写シートの実施形態の例を示す断面 図である。

20 第9図は、第3発明の光硬化性転写シートを用いる光情報記録基板及び積層体 の製造方法の一例を示す断面図である。

第10図は、第3発明の光硬化性転写シートを用いる情報記録媒体の製造方法 の一例を示す断面図である。

第11図は、第3発明で得られる光情報記録媒体の別の例を示す断面図である。

第12図は、従来の光情報記録媒体を示す断面図である。

第13図は、従来の別の光情報記録媒体を示す断面図である。

第14図は、日経エレクトロニクスに記載の光情報記録媒体の製造方法の手順 を示す断面図である。

10

15

20

[発明の詳細な記述]

以下に図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。

第1図は本発明の第1発明の光硬化性接着シートにおける実施形態の一例を示す断面図である。

第1図は本発明で使用される光硬化性接着シート11の実施形態の一例を示す 断面図である。光硬化性接着シート11は、両面に剥離シート12a, 12bを 有する。剥離シートは一方のみでも、無くても良い。使い方により適宜設定され る。両面に剥離シートを設けることにより、取り扱いが容易となり有利である。

第1図において、光硬化性接着シート11は、例えば光情報記録基板の凹凸表面を押圧することにより、その凹凸表面に精確に沿って変形することが可能な層であり、重量平均分子量が5000以上である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み、ガラス転移温度が20℃以下である光硬化性組成物から主として構成されている。また再生レーザにより読み取りが容易なように380~420 nmの波長領域の光透過率が70%以上である層である。特に、380~420 nmの波長領域の光透過率が80%以上であることが好ましい。従って、この接着シート用いて作製される光情報記録媒体は380~420 nmの波長のレーザを用いてピット信号を再生する方法に有利に使用することができる。

本発明の光硬化性接着シートは、上記のように常温でも圧着可能なように可撓性を有するものであるので、極めて使いやすいことから、CD、DVD、CD-R、DVD-R、DVD-RW、光磁気ディスク、ハードディスク等の情報記録分野の媒体だけでなく、種々の用途に広く使用することができる。特に精密な接着を必要とする分野に適しており、例えば、電化製品、家具、自動車、楽器、スポーツ用具、包装材等の製造に使用することができる。

上記光硬化性接着シートを用いて、光情報記録媒体を、例えば下記の第2図に 25 示すように製造することができる。

剥離シート12aを除去した光硬化性接着シート11を用意する。表面に記録ピットとしての凹凸を有する光情報記録基板21の該凹凸表面の反射層23(一般にA1、Ag等の高反射率の反射層)上に、剥離シートの無い側を対向させて光硬化性接着シート11を押圧する。これにより光硬化性接着シートの表面が該

25

凹凸表面に沿って密着された積層体(12b、11,23,21からなる)を形成する。この積層体から剥離シート12bを除去する。

次いで、表面に記録ピットとしての凹凸を有する別の光情報記録基板24の該凹凸表面の反射層(又は半透明反射層)25を、剥離シート12bを除去した未硬化の光硬化性接着シート11の表面(基板と接触していない側の表面)に押圧する。光硬化性接着シート11の表面が光情報記録基板24の凹凸表面に沿って密着された積層体(21,23,11,24、25からなる)を形成し、そしてこの積層体の光硬化性転写シートを紫外線照射により硬化させた。これにより光情報記録媒体を得る。

10 或いは、第3図に示すように、表面に記録ピットとしての凹凸を有する光情報 記録基板21の該凹凸表面の反射層23上に、剥離シートの無い側を対向させて 光硬化性接着シート11を裁置した後、押圧せずに、剥離シート12bを除去し、 次いでその上に別の光情報記録基板24を裁置し、これらを一度に押圧して、光 硬化性接着シート11の表面が2枚の光情報記録基板24の2つの凹凸表面に沿 って密着された積層体を形成し、そしてこの積層体の光硬化性転写シートを紫外 線照射により硬化させても良い。

また、上記工程において、別の光情報記録基板の代わりに保護用のポリマーシートを貼り付けても良い。この場合凹凸面は1面のみである。或いは表面に記録ピットとしての凹凸を有する光情報記録基板の該凹凸表面の反射層上に、(光硬化性又は粘着性)転写シートを貼り、その上にスタンパを押圧して凹凸を形成し(必要により硬化させ)、凹凸面を2層有する基板を作製し、その露出した凹凸面上に光硬化性接着シートを介して保護用のポリマーシートを貼り付けても良い。

上記方法においては、再生専用の光情報記録媒体の製造について説明したが、 記録可能な光情報記録媒体についても同様に行うことができる。記録可能な光情 報記録媒体の場合、グルーブ或いはグルーブ及びピットを有しており、この場合 反射層及び半透明反射層の代わりに金属記録層(色素記録層の場合は記録層及び 反射層)が設けられる。それ以外は上記と同様に光情報記録媒体を製造すること ができる。

光情報記録基板は、従来の射出成形法で作製しても良いし、本発明の光硬化性

10

15

20

接着シート、粘着シート等にスタンパを押圧して作製しても良い。これにより300 μ m以下の薄い基板とすることができる。

上記製造方法において、光硬化性接着シートを基板に押圧する際、或いは光情報記録基板二枚を、反射層同士を対向させて配置し、接着シートを介して重ね合わせる際に、減圧下に押圧或いは重ね合わせを行うことが好ましい。これにより、気泡の除去等が円滑に行われる。

上記減圧下の押圧は、例えば、減圧下に2個のロール間に、基板と光硬化性接着シート、或いは基板/接着シート/基板を通過させる方法;あるいは真空成形機を用い、基板を型内に裁置し、減圧しながら光硬化性接着シートを基板に圧着させる方法、或いは基板を型内に裁置し、減圧しながら光硬化性接着シート及び基板を前記基板に圧着させる方法を挙げることができる。

また、二重真空室方式の装置を用いて減圧下に押圧を行うことができる。第4 図を参照しながら説明する。第4図には二重真空室方式のラミネータの一例が示されている。ラミネータは下室41、上室42、シリコーンゴムシート43、ヒータ45を備えている。ラミネータ内の下室41に、凹凸を有する基板及びその上に裁置された光硬化性接着シートからなる積層体(又は基板/接着シート/基板の積層体)49を置く。上室42及び下室41共に排気する(減圧する)。積層体49をヒータ45で加熱し、その後、下室41を排気したまま上室42を大気圧に戻し、積層体を圧着する。冷却して積層体を取り出し、次工程に移す。これにより排気時に脱泡が十分に行われ、気泡の無い状態で、基板と光硬化性接着シートとを圧着することができる。

第1発明の光硬化性接着シートの光硬化性接着層は重量平均分子量が5000 以上である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み、ガラス転移温度が2 0℃以下である光硬化性組成物からなる。

25 光硬化性組成物は、一般に、上記光重合性官能基を有する反応性ポリマー、光 重合性官能基(好ましくは(メタ)アクリロイル基)を有する化合物(モノマー 及びオリゴマー)、光重合性開始剤及び、所望により他の添加剤から構成される。 これらについては後述する。

次に、本発明の第2発明の実施の形態を、図面を参照して以下に詳細に説明す

る。

5

10

15

第5図は本発明で使用される光硬化性転写シート51の実施形態の一例を示す 断面図である。光硬化性転写シート51は、両面に剥離シート52a, 52bを 有する。剥離シートは一方のみでも、無くても良い。使い方により適宜設定され る。特に、連続的に製造する場合は、剥離シートは無い方が好ましい。この光硬 化性転写シートは、第1発明の光硬化性接着シートと基本構成は同じものである。

光硬化性転写シート51は、スタンパの凹凸表面を押圧することにより精確に転写できるように、加圧により変形し易い層である。重量平均分子量が5000以上である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む光硬化性組成物から主として構成され、特にガラス転移温度が20℃以下である反応性ポリマーを含む光硬化性組成物から主として構成されていることが好ましい。また情報の高密度化のため、再生レーザにより読み取りが容易なように380~420nmの波長領域の光透過率が70%以上である層であることが好ましい。特に、380~420nmの波長領域の光透過率が80%以上である層が好ましい。従って、この転写シート用いて作製される本発明の光情報記録媒体は380~420nmの波長のレーザを用いてピット信号を再生する方法に有利に使用することができる。

上記光硬化性転写シートを用いて、本発明の光情報記録媒体を、例えば下記の 第6図に示すように製造することができる。

剥離シート52aを除去した光硬化性転写シート51を用意する(1)。表面 20 に記録ピットとしての凹凸を有する基板61の該凹凸表面の反射層63(一般に A1、Ag等の高反射率の反射層)上に、剥離シートの無い側を対向させて光硬 化性転写シート51を押圧する(2)。これにより光硬化性転写シートの表面が 該凹凸表面に沿って密着された積層体(51,63,61からなる)を形成する。この構成で光情報記録媒体として使用する場合は、光硬化性転写シート51を紫 外線照射により硬化させ、剥離シート52bを除去する。

次いで、表面に記録ピットとしての凹凸を有するスタンパ64を、積層体から 剥離シート52bを除去して未硬化状態の光硬化性転写シート51の表面(基板 と接触していない側の表面)に押圧する(3)。光硬化性転写シート51の表面 がスタンパ64の凹凸表面に沿って密着した積層体(61,63,51,64か

らなる)を形成し、そして積層体の光硬化性転写シートを紫外線照射により硬化させた(4)のちスタンパ64を除去することにより、硬化シートの表面に記録ピット等の凹凸を設ける。これにより、基板61、反射層63及び硬化した光硬化性転写シート51から成る積層体(光情報記録媒体)を得る。通常、この凹凸上(硬化シートの表面)に、銀合金反射層(半透明反射層)65を設け、さらにその上に有機ポリマーフィルム(カバー層)66を接着剤層を介して貼付する(5)。記録ピットを有する硬化シートの表面に、さらに光硬化性転写シートを押圧し、紫外線照射により硬化させても良い。或いは、硬化シートの表面に紫外線硬化性樹脂を塗布、硬化させても良い。

10 上記方法においては、再生専用の光情報記録媒体について説明をしたが、記録可能な光情報記録媒体についても同様に行うことができる。記録可能媒体の場合、グループ或いはグループ及びピットを有しており、この場合反射層及び半透明反射層の代わりに金属記録層(色素記録層の場合は記録層及び反射層)が設けられる。それ以外は上記と同様に光情報記録媒体を製造することができる。

15 本発明の第2発明では、記録ピット及び/又はグルーブである凹凸形状を、光 硬化性転写シート51と基板61とを100℃以下の低温(好ましくは常温)で 押圧する(好ましくは減圧下)ことにより精確に転写されるように光硬化性転写シートが設計されている。基板61と、光硬化性転写シート51との重ね合わせは、一般に圧着ロールや簡易プレスで行われる(好ましくは減圧下)。また、光 20 硬化性転写シート51の硬化後の層は、基板61の表面の反射層に用いられる金属との接着力が良好で剥離することはない。必要により反射層上に接着促進層を設けても良い。

本発明では、記録ピット及び/又はグルーブである凹凸形状を、光硬化性転写シート51とスタンパ64とを100℃以下の低温(好ましくは常温)で押圧する(好ましくは減圧下)ことにより精確に転写されるように光硬化性転写シートが設計されている。スタンパ64と、光硬化性転写シート51との重ね合わせは、一般に圧着ロールや簡易プレスで行われる(好ましくは減圧下)。また、光硬化性転写シート51の硬化後の層は、スタンパに用いられるニッケルなどの金属との接着力が極めて弱く、光硬化性転写シートをスタンパから容易に剥離すること

ができる。

5

10

25

前記基板 6 1 は、一般に厚板(通常 0 . $3\sim1$. 5 mm、特に 1 . 1 mm程度)であるので、従来の射出成形法で作製することが一般的である。しかし光硬化性転写シートとスタンパを用いて製造しても良い。本発明の光硬化性転写シートは 3 0 0 μ m以下(好ましくは 1 5 0 μ m以下)に薄くすることができるので、も 5 一方の基板を従来法で作製し、基板の厚さを大きくすることができるのでピット形状の転写精度を上げることができる。

上記工程において、光硬化性転写シートを基板に押圧する際、或いはスタンパを光硬化性転写シートに押圧する際に、減圧下に押圧或を行うことが好ましい。 これにより、気泡の除去等が円滑に行われる。

上記減圧下の押圧は、例えば、減圧下に2個のロール間に、光硬化性転写シートとスタンパを通過させる方法、あるいは真空成形機を用い、スタンパを型内に 裁置し、減圧しながら光硬化性転写シートをスタンパに圧着させる方法を挙げる ことができる。

15 また、第1発明で用いた第4図に示される二重真空室方式の装置を用いて減圧 下の押圧を行うことができる。その場合、ラミネータ内の下室に、凹凸を有する 基板と光硬化性転写シートとの積層体、又は基板と光硬化性転写シートとスタン パとの積層体を置いて行う。

第2発明で使用される光硬化性転写シートは一般にガラス転移温度が20℃以 20 下である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む光硬化性組成物からなる ことが好ましい。

光硬化性組成物は、一般に、上記光重合性官能基を有する反応性ポリマー、光 重合性官能基(好ましくは(メタ)アクリロイル基)を有する化合物(モノマー 及びオリゴマー)、光重合性開始剤及び、所望により他の添加剤から構成され、

基本的には第1発明の光硬化性接着シートの光硬化組成物と基本構成は同じである。

次に、本発明の第3発明の実施の形態を、図面を参照して以下に詳細に説明する。

第8図(a)及び(b)は本発明の光硬化性転写シート81の実施形態の例を

示す断面図である。第8図(a)の光硬化性転写シート11は、両面に剥離シート82a,82bを有する。剥離シートは一方のみでも、無くても良い。これらは使い方により適宜設定される。第8図(b)の光硬化性転写シート81は、一方の面に剥離シート82a、他の面に支持体82bを有する。

5 第3発明の光硬化性転写シート81は、表面平滑性が極めて良好であり、表面 粗さRaが30nm以下、好ましくは10nm以下である。このような平滑な表 面を有する転写シートは、例えば、重量平均分子量が5000以上で、光重合性 官能基を有する反応性ポリマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物 を溶融状態で、表面粗さRaが30nm以下である支持体の表面上に流延するこ とにより得られる。このような支持体は、例えばポリカーボネート製フィルムを 挙げることができ、一般に市販されている。或いは上記光硬化性組成物の塗布溶 液を、表面粗さRaが30nm以下(好ましくは10nm以下)の支持体表面に 塗布、乾燥することにより得ることもできる。しかしながら、前者の方法の方が 低表面粗さが得られ易く、好ましい。

上記転写シートは、特にガラス転移温度が20℃以下である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む光硬化性組成物から主として構成されていることが好ましい。また再生レーザにより読み取りが容易なように380~420nmの波長領域の光透過率が70%以上である層であることが好ましい。特に、380~420nmの波長領域の光透過率が80%以上である層が好ましい。また硬化後のシートも同様の透過率を有することが好ましい。従って、この転写シート用いて作製される本発明の光情報記録媒体は380~420nmの波長のレーザを用いてピット信号を再生する方法に有利に使用することができる。

上記光硬化性転写シートを用いて、光情報記録基板及び積層体を、順次、例えば下記の第9図に示すように製造することができる。

25 両面に剥離シート82a,82bを有する光硬化性転写シート81を使用した場合、一方の剥離シート82bを除去し、記録ピットとして表面に凹凸を有するスタンパ91上に、光硬化性転写シート81の剥離シートの無い側の表面と凹凸とが対向するようにして配置し、重ね合わせ、光硬化性転写シート81と凹凸面が完全に密着するように押圧して光硬化性転写シート81とスタンパ91とから

なる本発明の積層体を形成する。その後、剥離シート82a上からUV(紫外線)を照射して、光硬化性転写シート81を硬化させる。次いでスタンパ91及び剥離シート82aを除去して本発明の硬化した凹凸を有する光硬化性転写シート90(即ち光情報記録基板)を得る。この基板の凹凸の無い側の表面は、表面粗さRaが30nm以下(好ましくは10nm以下)である。

一方の面に剥離シート、他の面に支持体を有する第8図(b)の光硬化性転写シートを使用した場合、得られる基板の支持体表面、及び支持体と転写シートとが接する両方の表面の表面粗さRaが30nm以下(好ましくは10nm以下)である。

10 本発明では、記録ピットである凹凸形状を、光硬化性転写シート81とスタンパ91とを100℃以下の低温で押圧することにより精確に転写されるように光硬化性転写層が設計されている。スタンパ91と、光硬化性転写シート81との重ね合わせは、一般に圧着ロールや簡易プレスで行われる(好ましくは減圧下にて)。また、光硬化性転写シート81の硬化後の層は、スタンパに用いられるニッケルなどの金属との接着力が極めて弱く、光硬化性転写シートをスタンパから容易に剥離することができる。

このようにして得られた光情報記録基板90を用いて、光情報記録媒体を第10図に示すように製造することができる。

上記で得られた光情報記録基板 9 0 の凹凸面に銀合金をスパッタリングにより 蒸着して銀合金反射層(半透明反射層)8 3 を形成したものと、表面に凹凸を有 する光情報記録基板 1 0 0 の凹凸面にアルミニウム(或いは前記半透明反射層よ り反射率の高い銀合金反射層)をスパッタリングにより蒸着して A 1 反射層 1 0 3 を形成したものとを、反射層同士を対向させて配置し、接着剤を介して重ね合 わせ、接着剤を硬化させて接着剤層 1 0 4 を形成して光情報記録媒体 1 1 0 を得 25 る。この光情報記録媒体 1 1 0 のシート 1 1 の凹凸の無い側の表面は、表面粗さ R a が 3 0 n m以下 (好ましくは 1 0 n m以下)である。この表面側から再生光(再生レーザ)を照射して読み取りを行うので、読み誤りがほとんどない。この表面 にさらに支持体又は保護フィルムを設けても良い。

上記方法においては、再生専用の光情報記録媒体について説明したが、記録可

10

15

能な光情報記録媒体の場合は、グルーブ或いはピット及びグルーブを有しており、 この場合反射層及び半透明反射層の代わりに金属記録層(色素記録層の場合は記 録層及び反射層)が設けられる。それ以外は上記と同様に光情報記録媒体を製造 することができる。

光情報記録基板100は、一般に厚板であるので、従来の射出成形法で作製しても良いし、本発明の前記光情報記録基板の製造方法により作成しても良い。本発明で得られる光情報記録基板は300μm以下の薄い基板とすることができるので、もう一方の基板を従来法で作製する際、基板の厚さを大きくすることができるのでピット及び/又はグルーブ形状の転写精度を上げることができる。接着剤層を形成するための接着剤は、従来のホットメルト系接着剤、紫外線硬化性樹脂接着剤及び感圧粘着剤のいずれも使用することができる。

また、2枚の光情報記録基板90(一方の基板の反射層がA1等の高反射率の 反射層、他方が半透明反射層)を、一方の基板の凹凸面のない面にもう一方の基 板の半透明反射層を重ねて接着剤で貼り付け、2層記録面を有する積層体を形成 し、同様にもう1枚の積層体を形成して合計2枚の積層体を形成し、この積層体 2枚を反射層同士を対向させて接着剤で貼り付けた媒体、或いはこの積層体と透 明樹脂基板とを貼り付けた媒体も好ましい(第11図に示す)。或いはこの積層 体と従来凹凸と反射層を有する光情報記録基板とを貼り付けた媒体も好ましい。 これらの場合再生光側が半透明反射層である。

20 このような形態は、従来の両面再生の4層型、3層型、片面再生の2層型に相当する。

また、凹凸表面を基板の一部のみに形成し、反射層上に記録層を設け、これに書き込み可能とすることもできる。

上記第9図及び第10図で説明した製造方法において、光硬化性転写シートと 25 して、上記のような表面平滑性への配慮をしていない転写シートを用いて、基板 又は媒体の表面平滑性を製造後に得る方法について説明する。これは、上記表面 平滑性が良好な剥離シートを用いても、製造中の処理の影響により、或いは表面 平滑性があまり良好でない剥離シートを用いたことにより、転写シート表面に十 分な平滑性が得られない場合にも適用することができる。

15

20

25

第9図において、光情報記録基板90 (即ち硬化した凹凸を有する光硬化性転写シート81)を得た後、基板の凹凸面と反対の表面の平滑性を向上させるために、この表面に紫外線硬化樹脂塗布液をスピンコータ、スクリーン印刷等で塗布し、その塗布膜に紫外線を照射して硬化させる。紫外線硬化樹脂塗布液は、後述する光重合性官能基を有する化合物及び光重合開始剤を中心とするもので、レベリング剤等の界面活性剤、必要により有機溶剤等が添加されたものである。また平滑性を向上させるために、上記レベリング剤等の界面活性剤に加えて、後述するポリマー類を添加しても良い。以上の添加剤の他、紫外線吸収剤、老化防止剤、染料、加工助剤等を少量含んでいてもよい。また、場合によってはシリカゲル、炭酸カルシウム、シリコーン共重合体の微粒子等の添加剤を少量含んでもよい。一般にレベリング性の優れたハードコート用紫外線硬化性樹脂を用いることが、表面の硬度を高くすることもできるので好ましい。

塗布の条件としては、塗布液の粘度は $10\sim1000$ [m P a s /25 $^{\circ}$]、セッティング $1\sim100$ 秒、照射時間 $1\sim20$ 秒、膜厚 $1\sim10$ μ mの条件で行うことが好ましい。

上記塗布は、第10図における適当な段階で行うこともできる。例えば金属の スパッタリングの後、或いは光情報記録媒体とした後に行うこともできる。

上記工程において、光硬化性転写シートをスタンパに押圧する際、或いは光情報記録基板二枚を、反射層同士を対向させて配置し、接着剤を介して重ね合わせる際に、減圧下に押圧或いは重ね合わせを行うことが好ましい。これにより、気泡の除去等が円滑に行われる。

上記減圧下の押圧は、例えば、減圧下に2個のロール間に、光硬化性転写シートとスタンパを通過させる方法、あるいは真空成形機を用い、スタンパを型内に 裁置し、減圧しながら光硬化性転写シートをスタンパに圧着させる方法を挙げる ことができる。

また、第1発明の第4図で示される二重真空室方式の装置を用いて減圧下の押 圧を行うことができる。その場合、ラミネータ内の下室に、基板と光硬化性転写 シートとスタンパとの積層体或いは凹凸を有する基板同士の接着剤により貼り合 わせした積層体を置いて行う。

25

第3発明の光硬化性転写シートは、重量平均分子量が5000以上である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む光硬化性組成物から主として構成され、特にガラス転移温度が20℃以下である反応性ポリマーを含む光硬化性組成物から主として構成されていることが好ましい。表面が平滑である以外は、第2発明の光硬化性転写シートと同じ構成を有するものである。

本発明(第1~第3発明)における光硬化性組成物は、一般に、上記光重合性 官能基を有する反応性ポリマー、光重合性官能基(好ましくは(メタ)アクリロ イル基)を有する化合物(モノマー及びオリゴマー)、光重合性開始剤及び、所 望により他の添加剤から構成される。

10 光重合性官能基を有する反応性ポリマーとしては、例えばアルキルアクリレート (例、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2ーエチルへキシルアクリレート)及び/又はアルキルメタクリレート (例、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2ーエチルへキシルメタクリレート)から得られる単独重合体又は共重合体 (即ちアクリル樹脂)で、且つ、主鎖又は側鎖に光重合性官能基を有するものを挙げることができる。このような重合体は、例えば1種以上の(メタ)アクリレートと、ヒドロキシル基等の官能基を有する(メタ)アクリレート (例、2ーヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)とを共重合させ、得られた重合体とイソシアナトアルキル(メタ)アクリレートなどの、重合体の官能基と反応し且つ光重合性基を有する化合物と反応させることにより得ることができる。従って、光重合性官能基をウレタン結合を介して有するアクリル樹脂が好ましい。

本発明の上記反応性ポリマーは、光重合性官能基を一般に1~50モル%、特に5~30モル%含むことが好ましい。この光重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基が好ましく、特にアクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

またこの反応性ポリマーのガラス転移温度は、一般に20 \mathbb{C} 以下であり、ガラス転移温度を20 \mathbb{C} 以下とすることにより、得られる光硬化性層がスタンパの凹凸面に圧着されたとき、常温においてもその凹凸面に緊密に追随できる可撓性を有することができる。特に、ガラス転移温度が15 \mathbb{C} \sim -50 \mathbb{C} 0 \mathbb{C} の範囲にするこ

とにより追随性が優れている。ガラス転移温度が高すぎると、貼り付け時に高圧 力及び高温が必要となり作業性の低下につながり、また低すぎると、硬化後の十 分な高度が得られなくなる。

さらに、本発明の反応性ポリマーは、一般に数平均分子量が5000~1000000、好ましくは10000~30000であり、また重量平均分子量が一般に5000~100000、好ましくは10000~500000、特に10000~30000であることが好ましい。

光重合性官能基を有する化合物の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエ チル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4 ーヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシルポリエトキシ (メ 10 タ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、イソボルニル(メタ) アク リレート、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンモノ (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、 テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、アクリロイルモルホリン、Nー ビニルカプロラクタム、2ーヒドロキシー3ーフェニルオキシプロピル(メタ) 15 アクリレート、o -フェニルフェニルオキシエチル (メタ) アクリレート、ネオ ペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジプロポ キシジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ (メタ) アクリレート、 1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ) 20 アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリ スリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) ア クリレート、トリス〔(メタ) アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、ジトリ メチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリレートモノ マー類、ポリオール化合物(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコー 25 ル、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5 ーペンタンジオール、1,9ーノナンジオール、2ーエチルー2ーブチルー1, 3-プロパンジオール、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール、ジプ ロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4ージメチロールシクロ

ヘキサン、ビスフェノールAポリエトキシジオール、ポリテトラメチレングリコ ール等のポリオール類、前記ポリオール類とコハク酸、マレイン酸、イタコン酸、 アジピン酸、水添ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の多塩 基酸又はこれらの酸無水物類との反応物であるポリエステルポリオール類、前記 ポリオール類と ε-カプロラクトンとの反応物であるポリカプロラクトンポリオ 5 ール類、前記ポリオール類と前記、多塩基酸又はこれらの酸無水物類の εーカプ ロラクトンとの反応物、ポリカーボネートポリオール、ポリマーポリオール等) と有機ポリイソシアネート(例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジ イソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンー4, 4'ージ イソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソ 10 シアネート、2、4、4'ートリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2、2 '-4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等)と水酸基含有(メタ)ア クリレート (例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロ キシプロピル (メタ) アクリレート、4ーヒドロキシブチル (メタ) アクリレー ト、2-ヒドロキシー3-フェニルオキシプロピル (メタ) アクリレート、シク 15 ロヘキサン-1, 4-ジメチロールモノ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリ トールトリ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート等) の反 応物であるポリウレタン(メタ)アクリレート、ビスフェノールA型エポキシ樹 脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂と(メ タ)アクリル酸の反応物であるビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート 20 等の(メタ)アクリレートオリゴマー類等を挙げることができる。これら光重合 可能な官能基を有する化合物は1種又は2種以上、混合して使用することができ る。

光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤でも使用することができるが、配合後の貯蔵安定性の良いものが望ましい。このような光重合開始剤としては、例えば、2ーヒドロキシー2ーメチルー1ーフェニルプロパンー1ーオン、1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2ーメチルー1ー(4ー(メチルチオ)フェニル)ー2ーモルホリノプロパンー1などのアセトフェノン系、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン系、ベンゾフェノン、4ーフェニル

ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、イソプロピルチオキサントン、2-4-ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン系、その他特殊なものとしては、メチルフェニルグリオキシレートなどが使用できる。特に好ましくは、2-ヒドロキシー2-メチルー1-フェニルプロパンー1ーオン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチルー1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパンー1、ベンゾフェノン等が挙げられる。これら光重合開始剤は、必要に応じて、4-ジメチルアミノ安息香酸のごとき安息香酸系又は、第3級アミン系などの公知慣用の光重合促進剤の1種または2種以上を任意の割合で混合して使用することができる。また、光重合開始剤のみの1種または2種以上の混合で使用することができる。光硬化性組成物中に、光重合開始剤を一般に0.1~20質量%、特に1~10質量%含むことが好ましい。

光重合開始剤のうち、アセトフェノン系重合開始剤としては、例えば、4-フ ェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチルージクロロアセトフェノン、 4-t-ブチルートリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-15 ヒドロキシー2ーメチルー1ーフェニルプロパンー1ーオン、1ー(4ーイソプ ロピルフェニル) -2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4 ードデシルフェニル) -2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ) ーフェニル (2-ヒドロキシー2ープロピル) ケト ン、1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2ーメチルー1ー(4-(メ 20 チルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1など、ベンゾフェノン系重 合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸 メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4ーベンツ ゾイルー4'ーメチルジフェニルサルファイド、3,3'ージメチルー4ーメト キシベンゾフェノンなどが使用できる。 25

アセトフェノン系重合開始剤としては、特に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロへキシルフェニルケトン、2-メチル-1- (4- (メチルチオ) フェニル) -2-モルホリノプロパン-1が好ましい。ベンゾフェノン系重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベ

10

15

ンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチルが好ましい。また、第3級アミン系の光重合促進剤としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4,4'ージメチルアミノベンゾフェノン、4,4'ージメチルアミノ女息香酸エチル、4ージメチルアミノ安息香酸エチル、4ージメチルアミノ安息香酸(nーブトキシ)エチル、4ージメチルアミノ安息香酸イソアミル、4ージメチルアミノ安息香酸2ーエチルへキシルなどが使用できる。特に好ましくは、光重合促進剤としては、4ージメチルアミノ安息香酸エチル、4ージメチルアミノ安息香酸(nーブトキシ)エチル、4ージメチルアミノ安息香酸イソアミル、4ージメチルアミノ安息香酸2ーエチルへキシルなどが挙げられる。以上のように、光重合開始剤の成分としては、上記の3成分を組み合わせることにより使用する。

本発明の光硬化性層はガラス転移温度が20℃以下で、透過率及び/又は硬化後の透過率70%以上を満たすように光硬化性組成物を設計することが好ましい。このため、上記光重合可能な官能基を有する化合物及び光重合開始剤に加えて、所望により下記の熱可塑性樹脂及び他の添加剤を添加することが好ましい。

上記反応性ポリマー:光重合可能な官能基を有する化合物:光重合開始剤の質量比は、一般に、 $40\sim100:0\sim60:0.1\sim10$ 、特に $60\sim100:0\sim40:1\sim10$ が好ましい。さらに $50\sim80:20\sim50:1\sim10$ が好ましい。

20 他の添加剤として、シランカップリング剤(接着促進剤)を添加することができる。このシランカップリング剤としてはビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (βーメトキシエトキシ)シラン、γーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γーグリシドキシプロピルトリエトキシシラン、βー(3,4ーエポ25 キシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γークロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、γーメルカプトプロピルトリメトキシシラン、γーアミノプロピルトリエトキシシラン、Nーβ(アミノエチル)ーγーアミノプロピルトリメトキシシランなどがあり、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。これらシランカップリング剤の添加量は、上記反

応性ポリマー100重量部に対し通常0.01~5重量部で十分である。

また同様に接着性を向上させる目的でエポキシ基含有化合物を添加することができる。エポキシ基含有化合物としては、トリグリシジルトリス(2ーヒドロキシエチル)イソシアヌレート;ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル; 1,6ーヘキサンジオールジグリシジルエーテル;アクリルグリシジルエーテル; 2ーエチルヘキシルグリシジルエーテル;フェニルグリシジルエーテル;アンピールグリシジルエーテル;pーtーブチルフェニルグリシジルエーテル;アジピン酸ジグリシジルエステル;oーフタル酸ジグリシジルエステル;グリシジルメタクリレート;ブチルグリシジルエーテル等が挙げられる。また、エポキシ基を含有した分子量が数百から数千のオリゴマーや重量平均分子量が数千から数十万のポリマーを添加することによっても同様の効果が得られる。これらエポキシ基含有化合物の添加量は上記反応性ポリマー100重量部に対し0.1~20重量部で十分で、上記エポキシ基含有化合物の少なくとも1種を単独で又は混合して添加することができる。

さらに他の添加剤として、加工性や貼り合わせ等の加工性向上の目的で炭化水 15 素樹脂を添加することができる。この場合、添加される炭化水素樹脂は天然樹脂 系、合成樹脂系のいずれでも差支えない。天然樹脂系ではロジン、ロジン誘導体、 テルペン系樹脂が好適に用いられる。ロジンではガム系樹脂、トール油系樹脂、 ウッド系樹脂を用いることができる。ロジン誘導体としてはロジンをそれぞれ水 素化、不均一化、重合、エステル化、金属塩化したものを用いることができる。 20 テルペン系樹脂では α ーピネン、 β ーピネンなどのテルペン系樹脂のほか、テル ペンフェノール樹脂を用いることができる。また、その他の天然樹脂としてダン マル、コーバル、シェラックを用いても差支えない。一方、合成樹脂系では石油 系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂が好適に用いられる。石油系樹脂で は脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、 25 水素化石油樹脂、純モノマー系石油樹脂、クマロンインデン樹脂を用いることが できる。フェノール系樹脂ではアルキルフェノール樹脂、変性フェノール樹脂を 用いることができる。キシレン系樹脂ではキシレン樹脂、変性キシレン樹脂を用 いることができる。

アクリル樹脂も添加することができる。例えば、アルキルアクリレート(例、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート)及び/又はアルキルメタクリレート(例、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート)から得られる単独重合体又は共重合体を挙げることができる。またこれらのモノマーと、他の共重合可能なモノマーとの共重合体も挙げることができる。特に、光硬化時の反応性や硬化後の耐久性、透明性の点からポリメチルメタクリレート(PMMA)が好ましい。

上記炭化水素樹脂等のポリマーの添加量は適宜選択されるが、上記反応性ポリマー100重量部に対して1~20重量部が好ましく、より好ましくは5~15重量部である。

以上の添加剤の他、本発明の光硬化性組成物は紫外線吸収剤、老化防止剤、染料、加工助剤等を少量含んでいてもよい。また、場合によってはシリカゲル、炭酸カルシウム、シリコーン共重合体の微粒子等の添加剤を少量含んでもよい。

本発明の光硬化性組成物からなる光硬化性接着シート及び光硬化性転写シート は、上記反応性ポリマー、光重合可能な官能基を有する化合物(モノマー及びオリゴマー)及び、所望により他の添加剤とを均一に混合し、押出機、ロール等で混練した後、カレンダー、ロール、Tダイ押出、インフレーション等の製膜法により所定の形状に製膜して用いることができる。支持体を用いる場合は、支持体上に製膜する必要がある。より好ましい本発明の光硬化性シートの製膜方法は、20 各構成成分を良溶媒に均一に混合溶解し、この溶液をシリコーンやフッ素樹脂を精密にコートしたセパレーターにフローコート法、ロールコート法、グラビアロ

ール法、マイヤバー法、リップダイコート法等により支持体上に塗工し、溶媒を

乾燥することにより製膜する方法である。
なお、製膜に際してはブロッキング防止、支持体或いはスタンパとの圧着時の
25 脱気を容易にするため、エンボス加工を施してもよい。エンボス加工の方法としては公知の手法が採用でき、例えばエンボスロールでの型付け等がある。また、溶液塗工法の場合、離型性を有するエンボスフィルム(紙)上に塗工することにより、そのエンボスを転写することができる。このエンボスの平均粗さ(Ra)は50μm以下、より好ましくは0.01~50μm、更に好ましくは0.1~2

0μmの凸凹を形成することが好ましく、これによりデバイスとの接着面において空気が抜け易く、デバイス表面の複雑な凸凹を埋めることが可能である。 0. 0 1μmより小さいと脱気不良を起こし易く、また 5 0μmより大きいと仮圧着時に凸凹が残ってしまうこともある。

また、光硬化性接着シート及び光硬化性転写シートの厚さは一般に1~120 5 $0\mu m$ 、さらに $5\sim500\mu m$ 、特に $5\sim300\mu m$ とすることが好ましい。 $1\mu m$ より薄いと封止性が劣り、透明樹脂基板の凸凹を埋め切れない場合が生じる。一 方、1200μmより厚いと記録媒体の厚みが増し、記録媒体の収納、アッセンブ リー等に問題が生じるおそれがあり、更に光線透過に影響を与えるおそれもある。 本発明で使用される剥離シートの材料としては、ガラス転移温度が50℃以上 10 の透明の有機樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエチレンテレフ タレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等 のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、 ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオ エーテルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォ 15 ン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリ エーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレ ート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機 樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカー ボネート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、 20 ポリエチレンテレフタレートが好適に用いることができる。厚さは10~200 μ mが好ましく、特に30~100 μ mが好ましい。

本発明の第3発明の表面が平滑な転写シート得る場合は、前記したように混練物を押出機等から押出して、表面粗さRaが30nm以下のシートに流延し、冷却することにより得ることができる。必要によりもう一方の表面にもシート(剥離シート)で覆うことができる。或いは、各構成成分を良溶媒に均一に混合溶解し、この溶液をシリコーンやフッ素樹脂を精密にコートしたセパレーターにフローコート法、ロールコート法、グラビアロール法、マイヤバー法、リップダイコート法等により上記支持体上に塗工し、溶媒を乾燥することにより製膜する方法

25

で得ることができる。本発明の表面が平滑な転写シート得る場合は、前記したように上記溶液を、表面粗さRaが30nm以下のシート(好ましくはポリカーボネートシート)に流延し、乾燥することにより得ることができる

また、第3発明の光硬化性転写シートの厚さは一般に $1\sim1200\mu m$ 、 $5\sim500\mu m$ が好ましく、特に $5\sim300\mu m$ (中でも $150\mu m$ 以下)が好ましい。 $1\mu m$ より薄いと封止性が劣り、透明樹脂基板の凸凹を埋め切れない場合が生じる。 一方、 $1200\mu m$ より厚いと記録媒体の厚みが増し、記録媒体の収納、アッセンブリー等に問題が生じるおそれがあり、更に光線透過に影響を与えるおそれもある。

10 上記第3発明の支持体の材料としては、ガラス転移温度が50℃以上の透明の 有機樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、 ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエス テル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタル アミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサ ルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のサル フォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイ ミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリ アセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成 分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネート、 ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチ レンテレフタレートが複屈折の点で優れており、好適に用いることができる。

また上記表面粗さRaが30nm以下の剥離シートの材料としては、ガラス転移温度が50℃以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポ

リメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートが光透過性の点で優れており、好適に用いることができる。

本発明で使用される表面に凹凸を有する基板の材料としては、ガラス転移温度 が50℃以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエ チレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナ フタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロ ンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィ 10 ド、ポリチオエーテルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエー テルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリ レート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチ ルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロラ イド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中 15 で、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、 ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートが転写性、複屈折の点で優れており、 好適に用いることができる。厚さは200~2000μmが好ましく、特に50 $0\sim1500\mu$ mが好ましい。

保護用のポリマーフィルムの材料としては、ガラス転移温度が50℃以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーラルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネー

ト、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートが転写性、複屈折の点で優れており、好適に用いることができる。厚さは $10~200~\mu$ mが好ましく、特に $50~100~\mu$ mが好ましい。

5 こうして得られる本発明に光硬化性接着シート及び光硬化性転写シートは、ガラス転移温度が20℃以下である反応性ポリマーを含む光硬化性組成物からなるものであるが、さらに光硬化性接着(転写)シートの380~800nmの波長領域の光透過率が70%以上であることが好ましい。即ち、ガラス転移温度が20℃以下とすることにより、光硬化性接着(転写)シートが基板の凹凸面に圧着されたとき、常温でもその凹凸面に緊密に追随できる可撓性を有することができる。特に、ガラス転移温度が15℃~-50℃の範囲にすることにより追随性が優れている。ガラス転移温度が高すぎると、貼り付け時に高圧力及び高温が必要となり作業性の低下につながり、また低すぎると、硬化後の十分な高度が得られなくなる。

15 光硬化性接着シート及び光硬化性転写シートは380~420nm(好ましくは380~800nm)の波長領域の光透過率が70%以上であり、これはレーザによる読み取り信号の強度低下を防止するためである。さらに380~420nmの波長領域の光透過率が80%以上であることが好ましい。

光硬化性組成物中の反応性ポリマーには重合性官能基を1~50モル%有することが好ましい。これにより、得られる光硬化性接着(転写)シートが、硬化後に形状保持可能な強度得ることができる。光重合開始剤は前記のように0.1~10質量%の範囲が好ましく、これより少ないと硬化速度が遅すぎて、作業性が悪く、多すぎると凹凸或いは粗面への追随性が低下する。

本発明に光硬化性接着シート及び光硬化性転写シートは、膜厚精度を精密に制 25 御したフィルム状で提供することができるため、基板等の凹凸面との貼り合わせ を容易にかつ精度良く、貼り合わせが可能である。また、この貼り合わせは、圧 着ロールや簡易プレスなどの簡便な方法で20~100℃で仮圧着した後、光に より常温、1~数十秒で硬化できる上、本接着剤特有の自着力により形成された 積層体にズレや剥離が起き難いため、光硬化まで自由にハンドリングができると いう特徴を有している。

本発明の光硬化性接着シート及び光硬化性転写シートを硬化する場合は、光源として紫外~可視領域に発光する多くのものが採用でき、例えば超高圧、高圧、低圧水銀灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、マーキュリーハロゲンランプ、カーボンアーク灯、白熱灯、レーザー光等が挙げられる。照射時間は、ランプの種類、光源の強さによって一概には決められないが、数秒~数分程度である。

また、硬化促進のために、予め積層体を30~80℃に加温し、これに紫外線を照射してもよい。

10 得られた本発明の基板の凹凸表面の反射層は、基板に金属の反射層を蒸着(例えばスパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティング等)することにより形成する。金属としては、アルミニウム、金、銀、これらの合金等を挙げることができる。硬化シート上の半透明反射層は、金属として銀等を用いて形成される。即ち、上記反射層より低い反射率の反射層にする必要があり、成分、膜厚等が変更される。

硬化シートの反射層上に有機ポリマーフィルムを貼り付ける場合、一方に接着剤を塗布し、その上に他方を重ね、硬化させる。接着剤がUV硬化性樹脂の場合はUV照射により、ホットメルト接着剤の場合は、加熱下に塗布し、冷却することにより得られる。

20 本発明の光情報記録媒体の製造方法において、これらの作業は通常シート状で 連続的に行われ、最後に円盤状に打ち抜かれるが、貼り合わせ前に打ち抜いて円 盤状で処理してもよい。

実施例

25 以下に実施例を示し、本発明ついてさらに詳述する。

[実施例1]

<光硬化性接着シートの作製> (反応性ポリマーの作製)

配合I

20

2-エチルヘキシルメタクリレート70質量部メチルメタクリレート20質量部2-ヒドロキシエチルメタクリレート10質量部ベンゾフェノン5質量部トルエン30質量部酢酸エチル30質量部

上記の配合の混合物を、穏やかに撹拌しながら、60℃に加熱して重合を開始させ、この温度で10時間撹拌し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂を得た。その後、カレンズ MOI(2ーイソシアナトエチルメタクリレート; 昭和電工(株) 制)5質量部を添加し、安基愛田気下で穏やかに増挫したがら5

10 昭和電工(株)製)5質量部を添加し、窒素雰囲気下で穏やかに撹拌しながら5 0℃で反応させ、光重合性官能基を有する反応性ポリマーの溶液1を得た。

得られた反応性ポリマーは、Tgが0℃であり、重量平均分子量が15000 0であり、側鎖にメタクリロイル基を5モル%有していた。

配合II

15 反応性ポリマー溶液1

100質量部

トリシクロデカンジアクリレート

30質量部

1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

1質量部

上記配合の混合物を均一に溶解させ、剥離シート(厚さ75 µm;商品名No.

23、藤森工業 (株) 製)上に、塗布し、乾燥厚さ25±2 μ mの光硬化性接着層を形成した。これにより、厚さ100±2 μ mの光硬化性接着シートを得た。

<一方の反射層付き光情報記録基板の作製>

光硬化性転写シートとして、上記光硬化性接着シートと同様にして作製し、接着シートより厚い乾燥厚さ 100μ mのものを作製した。

上記光硬化性転写シートを用いて、ピットとしての凹凸面を有するニッケル製 のスタンパのその凹凸面に、シリコーンゴム製のローラを用いて2kgの荷重で 光硬化性転写シートを押圧し、積層体を形成し、スタンパの凹凸形状を転写シート表面に転写した。

次に、光硬化性転写シート側から、メタルハライドランプを用いて、積算光量 1000m J $/ cm^2$ の条件でU V 照射し、転写シートを硬化させた。

積層体からスタンパを剥離、除去し、硬化した光硬化性接着シート(光情報記録基板)の凹凸面上に銀合金をスパッタリングすることにより、銀合金の半透過 反射層を形成した。反射層付き光情報記録基板を得た。

<他方の反射層付き光情報記録基板の作製)

5 ピットとしての凹凸面を有する金型に、ポリカーボネートを溶融、固化させることにより、厚さ 1100μ mの光情報記録基板を成形した。成形された凹凸面上にアルミニウムをスパッタリングすることによりA1反射層を形成した。他方の反射層付き光情報記録基板を得た。

<光情報記録媒体の作製>

10 上記で得られた 2 枚の反射層付き光情報記録基板の一方の反射層に、上記で得られた光硬化性接着シートを、2 枚の反射層付き光情報記録基板を反射層同士で貼り合わせ、メタルハライドランプを用いて、積算光量 1 0 0 0 m J / c m 2 の条件でUV照射し、接着シートを硬化させた。これにより光情報記録媒体(DVD)を得た。

15 [実施例2]

<光硬化性接着シートの作製>

(反応性ポリマーの作製)

配合I'

	n ーヘキシルメタクリレート		50質量部
20	2ーヒドロキシエチルメタクリレート		50質量部
	ベンゾフェノン		5 質量部
	トルエン	,	30質量部
	酢酸エチル		30質量部

上記の配合の混合物を、穏やかに撹拌しながら、60℃に加熱して重合を開始25 させ、この温度で10時間撹拌し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂を得た。その後、カレンズ MOI (2-イソシアナトエチルメタクリレート;昭和電工(株)製)50質量部を添加し、穏やかに撹拌しながら50℃で反応させ、光重合性基を有する反応性ポリマーの溶液2を得た。

得られた反応し高分子は、Tgが5℃であり、重量平均分子量が130000

であり、側鎖にメタクリロイル基を50モル%有していた。

配合 II'

5

反応性ポリマー溶液2

100質量部

1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート

10質量部

1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

1質量部

上記配合の混合物を均一に溶解させ、剥離シート (厚さ $75\mu m$; 商品名 No.

23、藤森工業(株)製)上に、塗布し、乾燥厚さ25±2 μ mの光硬化性接着層を形成した。これにより、厚さ100±2 μ mの光硬化性接着シートを得た。

以下の、一方の反射層付き光情報記録基板及び他方の反射層付き光情報記録基 10 板の作製、そして光情報記録媒体の作製は実施例1と同様にして行い、これによ り光情報記録媒体(DVD)を得た。

[比較例1]

実施例1において、一方の反射層付き光情報記録基板の作製を下記のように行った以外同様にして光情報記録媒体を得た。

15 (一方の反射層付き光情報記録基板の作製)

ピットとしての凹凸面を有するスタンパに、ポリカーボネートを溶融、固化することにより、厚さ $100\pm2\mu$ mの光情報記録基板を成形した。

光情報記録基板の凹凸面上に銀合金をスパッタリングすることにより、銀合金の 半透過反射層を形成した。反射層付き光情報記録基板を得た。

20 <光情報記録媒体の作製>

上記で得られた2枚の反射層付き光情報記録基板の一方の反射層に、市販の光硬化性液状接着剤(SD-661、大日本インキ化学工業(株)製)をスピンコート法で塗布し、2枚の反射層付き光情報記録基板を反射層同士で貼り合わせ、接着剤を光硬化した。これにより光情報記録媒体(DVD)を得た。

25

<光情報記録基板及び光情報記録媒体の評価>

(1) 光線透過率 (380~800 n m の波長領域)

光硬化性接着シートを、JIS-K6717に従い380~800nmの波長領域の光線透過率を測定した。70%以上を〇、70%未満を×とした。

(2) 光線透過率 (380~420 n mの波長領域)

光硬化性接着シートを、JIS-K6717に従い $380\sim420$ nmの波長領域の光線透過率を測定した。70%以上をO、70%未満を \times とした。

(3) ランド部粗さ

5 ピットが形成された表面のランド部表面の平滑性を、AFM(原子間力顕微鏡)を用いて評価した。十分に平滑なものを〇、著しく平滑性に欠けるものを×とした。

(4) 信号読み取り

得られた光情報記録媒体の再生波形を、波長405nmのレーザを用いて測定 10 し、得られた再生波形と製造に用いたスタンパの波形と比較した。スタンパの波 形と一致しているものを〇、ほとんど一致していないものを×とした。

得られた試験結果を表1に示す。

[表1]

		<u>実施例1</u>	<u>実施例 2</u>	比較例 1
15		0	0	0
	光線透過率(380-420nm)	0	0	0
	ランド部粗さ	0	0	×
	信号読み取り	0	0	X

「発明の効果]

20 以上から明らかなように、本発明の第1発明の光硬化性接着シートは、光情報 記録媒体の基板の凹凸面に押圧することにより、その凹凸面に沿って精確に接着 することができる。このため、得られる光情報記録媒体においては、基板の接着 が凹凸面に完全に密着しているので、接着による信号面への悪影響は無い。した がって、こうして得られる光情報記録媒体は、再生の際のエラーの発生がほとん 25 どないとの優れた特性を有する。

また、本発明の光情報記録媒体の製造における接着では、光硬化性接着シートを使用して軟化による変形で基板と密着させ、硬化させるため、厚さが 300μ m以下の薄い層での接着が可能であり、さらに通常の光硬化性樹脂に比べて透明性が高く、さらにまた硬化収縮が小さく寸法安定性に優れていることから、反り

等の変形がほとんどない光情報記録媒体を作製することができる。

例えば、本発明の光硬化性接着シートは、厚さの薄い層 (例えば25μmで厚 みムラ±2μm) を、接着層として用いているため、紫外線硬化性の液状樹脂を スピンコート塗布して接着層を形成した場合 (この場合、一般に±5μmの厚み ムラ) に比べて、形成される層の厚み精度にも優れており、これは上記寸法安定 性の向上等につながる。

本発明の光硬化性接着シートは、上記のような優れた特性を有するものである ので、上記光情報記録媒体の作製のための接着のみならず、あらゆる分野の接着 に利用することができることは明らかである。

10

「実施例3]

<光硬化性転写シートの作製> (反応性ポリマーの作製)

配合 T

15	2ーエチルヘキシルメタクリレート	70質量部
	メチルメタクリレート	20質量部
	2ーヒドロキシエチルメタクリレート	10質量部
	ベンゾフェノン	5 質量部
	トルエン	30質量部
20	酢酸エチル	30質量部

25

上記の配合の混合物を、穏やかに撹拌しながら、60℃に加熱して重合を開始 させ、この温度で10時間撹拌し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂 を得た。その後、カレンズ MOI (2-イソシアナトエチルメタクリレート; 昭和電工(株)製)5質量部を添加し、窒素雰囲気下で穏やかに撹拌しながら5 0℃で反応させ、光重合性官能基を有する反応性ポリマーの溶液1を得た。

得られた反応性ポリマーは、Tgが0℃であり、重量平均分子量が15000 0であり、側鎖にメタクリロイル基を5モル%有していた。

配合II

反応性ポリマー溶液1

100質量部

15

トリシクロデカンジアクリレート

30質量部

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

1質量部

上記配合の混合物を均一に溶解させ、剥離シート (厚さ $75\mu m$; 商品名No. 23、藤森工業 (株) 製)上に、塗布し、乾燥厚さ $20\pm2\mu m$ の光硬化性転写

5 シートを形成した。シートの反対側に上記剥離シートを貼付した。

<光情報記録媒体の作製>

一方の剥離シートを除去した上記光硬化性転写シートを、射出成形により成形したピットとしての凹凸面を有するポリカーボネート基板(厚さ1.1mm)の凹凸面に設けられたアルミニウム反射層(70nm)上に、転写シート面と反射層が接触するように配置し、シリコーンゴム製のローラを用いて2kgの荷重で光硬化性転写シートを押圧し、積層体を形成した(第6図の(2)に対応)。

積層体の光硬化性転写シートの剥離シートを除去し、その除去した転写シート表面に、ピットとしての凹凸面を有するニッケル製のスタンパを、シート表面とスタンパの凹凸面とが接触するように配置して、シリコーンゴム製のローラを用いて2kgの荷重でスタンパを押圧し、積層体を形成し、スタンパの凹凸形状を転写シート表面に転写した。

次に、光硬化性転写シート側から、メタルハライドランプを用いて、積算光量 1000m J $/ cm^2$ の条件でU V 照射し、転写シートを硬化させた。

積層体からスタンパを剥離、除去し、硬化した光硬化性転写シートの凹凸面上 20 に銀合金をスパッタリングすることにより、銀合金の半透過反射層を形成した。 この上に接着剤を介してポリカーボネートフィルム (厚さ70μm;商品名ピュアエースC110-70、帝人(株)製)を貼り付けた。

これにより2層の凹凸面を有する光情報記録媒体を得た。

[実施例4]

25 <光硬化性転写シートの作製> (反応性ポリマーの作製)

配合I'

n-ヘキシルメタクリレート 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 50質量部

50質量部

ベンゾフェノン

5 質量部

トルエン

30質量部

酢酸エチル

30質量部

上記の配合の混合物を、穏やかに撹拌しながら、60℃に加熱して重合を開始 5 させ、この温度で10時間撹拌し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂 を得た。その後、カレンズ MOI(2-イソシアナトエチルメタクリレート; 昭和電工(株)製)50質量部を添加し、窒素雰囲気下で穏やかに撹拌しながら 50℃で反応させ、光重合性基を有する反応性ポリマーの溶液2を得た。

得られた反応し高分子は、Tgが5℃であり、重量平均分子量が130000 10 であり、側鎖にメタクリロイル基を50モル%有していた。

配合II'

反応性ポリマー溶液2

100質量部

1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート

10質量部

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン.

1 質量部

15 上記配合の混合物を均一に溶解させ、ピュアエースC110-70(厚さ70 μ m; 帝人(株) 製)上に、塗布し、乾燥厚さ $30\pm2\mu$ mの光硬化性転写層を形成した。これにより、厚さ $100\pm2\mu$ mの光硬化性転写シートを得た。

上記シートを用いて、実施例3と同様にして行い、これにより光情報記録媒体 を得た。

20 [比較例 2]

25

<光情報記録媒体の作製>

ピットとしての凹凸面を有する射出成形で得たポリカーボネート基板(厚さ 1.1 mm) の凹凸面に設けられたアルミニウム反射層(7.0 nm)上に、紫外線硬化樹脂(商品名 SD-6.61、大日本インキ化学工業(株)製)を塗布し、厚さ 1.0μ mの紫外線硬化樹脂A層を形成した。

ピットとしての凹凸面を有するニッケル製のスタンパ表面に紫外線硬化樹脂 (商品名SD-661、大日本インキ化学工業(株)製)を塗布し、厚さ10 μ mの紫外線硬化樹脂B層を形成した。

上記基板とスタンパを、紫外線硬化樹脂A層とB層とを対向させて、圧着させ

た。

次に、光硬化性転写シート側から、メタルハライドランプを用いて、積算光量2000mJ/cm²の条件でUV照射し、転写層を硬化させた。

積層体からスタンパを剥離、除去し、硬化した紫外線硬化樹脂 B層の凹凸面上 に銀合金をスパッタリングすることにより、銀合金の半透過反射層を形成した。 この上に接着剤を介してポリカーボネートフィルム (厚さ 7 0 μ m; 商品名 ピュアエース C 1 1 0 - 7 0、帝人 (株) 製)を貼り付けた。

これにより2層の凹凸面を有する光情報記録媒体を得た。

10 <光情報記録基板及び光情報記録媒体の評価>

- (1) 光線透過率(380~420 n mの波長領域)
- 一方の光硬化性転写シートを、JIS-K6717に従い380~420nm の波長領域の光線透過率を測定した。70%以上を〇、70%未満を×とした。

(2) ランド部粗さ

15 ピットが形成された表面のランド部表面の平滑性を、AFM(原子間力顕微鏡) を用いて評価した。十分に平滑なものを〇、著しく平滑性に欠けるものを×とした。

(3) 信号読み取り

得られた光情報記録媒体の再生波形を、波長405nmのレーザを用いて測定 20 し、得られた再生波形と製造に用いたスタンパの波形と比較した。スタンパの波形と一致しているものを〇、ほとんど一致していないものを×とした。

得られた試験結果を表2に示す。

[表2]

				上上 比較例 2	
25	光線透過率(380-420nm)	0	0	0	
	ランド部粗さ	0	0	×	
	信号読み取り	. 0	0	×	_

実施例3及び4で得られた光情報記録媒体に比較して、比較例2で得られた光

情報記録媒体は、貼り合わせ時の気泡の除去が困難で、特に透明性に問題があり、 さらには反りもやや大きく、このため上記各特性において不充分なものとなった と考えられる。

[発明の効果]

5 以上から明らかなように、本発明の第2発明の光情報記録媒体の製造方法により、凹凸面を有するディスク基板上に、もう一層の凹凸面を有する層を、極めて簡便に、高い生産性で形成することができる。さらに、本発明の方法により、ディスク基板の凹凸面及びスタンパの凹凸面を、発泡の無い状態で、簡易に且つ精確に転写することができ、このため、得られる光情報記録基板はこれらの凹凸面が精確に転写された信号面を有する。したがって、このような基板から形成される光情報記録媒体は、再生の際のエラーの発生がほとんどないとの効果が得られる。

また本発明の光情報記録媒体の製造方法により、凹凸面を有するディスク基板 上を簡便な方法で精密に覆うことも可能である。さらに本発明の方法で使用され る光硬化性転写シートは通常の光硬化性樹脂に比べて硬化収縮が小さく寸法安定 性に優れており、反り等の変形がほとんどない光情報記録媒体を得ることができ る。

[実施例5]

15

20 <光硬化性転写シートの作製>

(反応性ポリマーの作製)

配合I

2-エチルヘキシルメタクリレート70質量部メチルメタクリレート20質量部252-ヒドロキシエチルメタクリレート10質量部ベンゾフェノン5質量部トルエン30質量部酢酸エチル30質量部

上記の配合の混合物を、穏やかに撹拌しながら、60℃に加熱して重合を開始

させ、この温度で10時間撹拌し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂を得た。その後、カレンズ MOI (2ーイソシアナトエチルメタクリレート; 昭和電工(株)製)5質量部を添加し、穏やかに撹拌しながら50℃で反応させ、 光重合性官能基を有する反応性ポリマーの溶液1を得た。

5 得られた反応性ポリマーは、Tgが0℃であり、重量平均分子量が15000 0であり、側鎖にメタクリロイル基を5モル%有していた。

配合II

WO 03/076541

反応性ポリマー溶液1

100質量部

トリシクロデカンジアクリレート

30質量部

10 1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

1質量部

上記配合の混合物を均一に溶解させ、離型フィルム(剥離シート)(表面粗さ R $a=20\,n\,m$;藤森工業(株)製)上に、塗布、乾燥し、厚さ $100\pm2\,\mu\,m$ の光硬化性転写シート(表面粗さ R $a=20\,n\,m$)を得た。

<一方の反射層付き光情報記録基板の作製>

15 光硬化性転写シートを、ピットとしての凹凸面を有するニッケル製のスタンパのその凹凸面に、シリコーンゴム製のローラを用いて2kgの荷重で光硬化性転写シートを押圧し、積層体を形成し、スタンパの凹凸形状を転写シート表面に転写した。

次に、光硬化性転写シート側から、メタルハライドランプを用いて、積算光量 $2000m J/cm^2$ の条件でUV照射し、転写層を硬化させた。

積層体からスタンパ、剥離シートを除去し、硬化した光硬化性転写シート(光情報記録基板)の凹凸面上に銀合金をスパッタリングすることにより、銀合金の半透過反射層を形成した。これにより反射層付き光情報記録基板を得た。

<他方の反射層付き光情報記録基板の作製)

25 ピットとしての凹凸面を有する金型に、ポリカーボネートを溶融、固化させることにより、厚さ 1100μ mの光情報記録基板を成形した。成形された凹凸面上にアルミニウムをスパッタリングすることによりA1反射層を形成した。他方の反射層付き光情報記録基板を得た。

<光情報記録媒体の作製>

上記で得られた2枚の反射層付き光情報記録基板の一方の反射層に、市販の光硬化性液状接着剤(SD-661、大日本インキ化学工業(株)製)をスピンコート法で塗布し、2枚の反射層付き光情報記録基板を反射層同士で貼り合わせ、接着剤を光硬化した。これにより光情報記録媒体(表面粗さRa=2nm)を得た。

[実施例6]

5

<光硬化性転写シートの作製>

(反応性ポリマーの作製)

配合I'

10	nーヘキシルメタクリレート	50質量部
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	50質量部
	ベンゾフェノン	5 質量部
	トルエン	30質量部
	酢酸エチル	30質量部

- 上記の配合の混合物を、穏やかに撹拌しながら、60℃に加熱して重合を開始させ、この温度で10時間撹拌し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂を得た。その後、カレンズ MOI(2-イソシアナトエチルメタクリレート;昭和電工(株)製)50質量部を添加し、穏やかに撹拌しながら50℃で反応させ、光重合性基を有する反応性ポリマーの溶液2を得た。
- 20 得られた反応し高分子は、Tgが5℃であり、重量平均分子量が130000 であり、側鎖にメタクリロイル基を50モル%有していた。

配合 II'

25

反応性ポリマー溶液2

100質量部

1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート

10質量部

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

1質量部

上記配合の混合物を均一に溶解させ、ピュアエースC110-70 (表面粗さ Ra=2nm; 厚さ70 μ m; 帝人 (株) 製)上に、塗布し、乾燥厚さ30±2 μ mの光硬化性転写層を形成した。これにより、厚さ100±2 μ mの光硬化性転写シート (表面粗さRa=2nm)を得た。



以下の一方の反射層付き光情報記録基板及び他方の反射層付き光情報記録基板の作製、そして光情報記録媒体の作製は実施例5と同様にして行い、これにより DVD (表面粗さRa=2nm)を得た。

[比較例3]

- 5 実施例 5 において、光硬化性転写シート形成用の配合の混合物を均一に溶解させ、ポリエステル製離型フィルム(剥離シート)MRF-50(表面粗さRa=33nm; 厚さ $70\mu m$; 帝人(株)製)上に、塗布し、乾燥厚さ $30\pm2\mu m$ の光硬化性転写層を形成した。これにより、厚さ $100\pm2\mu m$ の光硬化性転写シート(表面粗さRa=33nm)を得た。
- 10 以下の一方の反射層付き光情報記録基板及び他方の反射層付き光情報記録基板 の作製、そして光情報記録媒体の作製は実施例5と同様にして行った。

[実施例7]

15

20

比較例3において、得られた光情報記録媒体の一方の露出表面(再生側の露出表面)に、ハードコート塗布液(セイカビームVDAL292、大日精化工業(株) 製)をスピンコータで塗布し、紫外線を照射して硬化させた。

尚、上記実施例5~7、比較例3で使用したシートの表面粗さRa(中心線平均粗さ)は、以下のように測定した。

表面粗さの測定方法:

接触式表面粗さ計(Talystep;テーラーホプソン(株)製)を用い、シートの中心線平均粗さ(Ra)を測定した。

<光情報記録基板及び光情報記録媒体の評価>

- (1) 光線透過率(380~420mmの波長領域)
- 一方の光硬化性転写シートを、JIS-K6717に従い380~420nm の波長領域の光線透過率を測定した。70%以上を〇、70%未満を×とした。
- 25 (2) ランド部粗さ

ピットが形成された表面のランド部表面の平滑性を、AFM (原子間力顕微鏡)を用いて評価した。十分に平滑なものを〇、著しく平滑性に欠けるものを×とした。

(3) 信号読み取り

得られた光情報記録媒体の再生波形を、波長405nmのレーザを用いて測定し、得られた再生波形と製造に用いたスタンパの波形と比較した。スタンパの波形と一致しているものを〇、ほとんど一致していないものを×とした。

得られた試験結果を表3に示す。

5

10

15

20

[表3] ・

	実施例5	実施例 6	実施例7	比較例3
光線透過率(380-420nm)	0	0	0	0
ランド部粗さ	0	0	0	0
信号読み取り	0	0	0	×

「発明の効果]

以上から明らかなように、本発明の第3発明における光硬化性転写シートは、 光情報記録媒体の基板作成用スタンパの凹凸面を押圧により簡易に且つ精確に転 写することができ、且つ凹凸の反対側表面が極めて平滑である。このため、得ら れる光情報記録基板及び媒体は、スタンパの凹凸面が精確に転写された信号面を 有し且つレーザ光照射側の表面が極めて平滑である。このような光情報記録媒体 は、記録、再生の際のエラーの発生がほとんどないとの効果が得られる。

また、本発明で得られる光情報記録基板は、光硬化性転写シートを使用して軟化による変形で形成し、硬化させるため、基板の厚さが 300μ m以下の薄いものでも良好な転写で得ることができる。

[符号の説明]

- 11 光硬化性接着シート
- 12a, 12b 剥離シート
- 25 23 反射層
 - 21, 24 光情報記録基板
 - 25 半透明反射層
 - 51 光硬化性転写シート
 - 52a, 52b 剥離シート

- 61 基板
- 63 反射層
- 64 スタンパ
- 65 銀合金反射層(半透明反射層)
- 5 66 有機ポリマーフィルム (カバー層)
 - 81 光硬化性転写シート
 - 82a、82b 剥離シート
 - 82c 支持体
 - 83 銀合金反射層
- 10 90 凹凸を有する光硬化性転写シート (光情報記録基板)
 - 91 スタンパ
 - 100 光情報記録基板
 - 110 光情報記録媒体
 - 1, 2 透明樹脂基板
- 15 1 a, 2 a 反射層
 - 3 接着剤層
 - 1 b 半透明層

15



請求の範囲

- 1. 重量平均分子量が5000以上である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み且つガラス転移温度が20℃以下である光硬化性組成物のからなり、380~420nmの波長領域の光透過率が70%以上であることを特徴とする光硬化性接着シート。
- 2. 反応性ポリマーのガラス転移温度が20℃以下である請求項1に記載の光 硬化性接着シート。
- 10 3. 380~420nmの波長領域の光透過率が70%以上である請求項1~ 3のいずれかに記載の光硬化性接着シート。
 - 4. 反応性ポリマーが、アクリル樹脂である請求項1~3のいずれかに記載の 光硬化性接着シート。
 - 5. 反応性ポリマーが、光重合性官能基を1~50モル%含む請求項1~4のいずれかに記載の光硬化性接着シート。
- 6. 光重合性官能基が、(メタ)アクリロイル基である請求項5に記載の光硬 20 化性接着シート。
 - 7. 光硬化性組成物が、光重合開始剤を 0. 1~10質量%含む請求項 1~6 のいずれかに記載の光硬化性接着シート。
- 25 8. 光硬化性接着シートの厚さが $5 \sim 300 \mu$ mである請求項 $1 \sim 7$ のいずれかに記載の光硬化性接着シート。
 - 9. 光硬化性接着シートの少なくとも一方の表面に剥離シートが貼り付けられている請求項1~8のいずれかに記載の光硬化性接着シート。

- 10. 記録ピット及び/又はグルーブとして表面に凹凸を有する光情報記録基板2枚を、各凹凸表面を対向させて、請求項1~9のいずれかに記載の光硬化性接着シートを介して押圧し、次いで光硬化させることを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。
- 11. 該押圧を減圧しながら行う請求項10に記載の製造方法。
- 12. 該押圧を常温で行う請求項10又は11に記載の製造方法。
- 10

- 13. 表面に記録ピット及び/又はグルーブとしての凹凸を有する基板の該凹凸表面に、重量平均分子量が5000以上である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写シートを、その一方の表面が該凹凸表面に接触するように裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着された積層体を形成し、次いで該積層体の光硬化性転写シートを紫外線照射により硬化させることを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。
 - 14. 該押圧を減圧しながら行う請求項13に記載の製造方法。
- 20
- 15. 該基板の凹凸表面に反射層が形成されている請求項13又は14に記載の製造方法。
- 16. 表面に記録ピット及び/又はグループとしての凹凸を有する基板の該凹 25 凸表面に、重量平均分子量が5000以上である光重合性官能基を有する反応性 ポリマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写 シートを、その一方の表面が該凹凸表面に接触するように裁置し、これらを押圧 して該光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着させる工程、

該積層体の光硬化性転写シートの基板と接触していない側の表面に、表面に記

25

録ピット及び/又はグルーブとしての凹凸を有するスタンパの該凹凸表面を裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着した積層体を形成する工程、及び

該積層体の光硬化性転写シートを紫外線照射により硬化させ、次いでスタンパ 5 を除去することにより、硬化シートの表面に凹凸を設ける工程 を含む光情報記録媒体の製造方法。

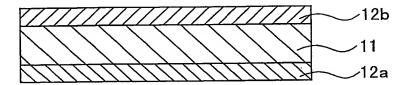
- 17. 該凹凸を有する硬化シートの表面に、さらに有機ポリマーフィルムを接着剤層を介して貼付する請求項16に記載の製造方法。
- 18. 該凹凸を有する硬化シートの表面に、さらに光硬化性転写シートを押圧し、紫外線照射により硬化させる請求項16に記載の製造方法。
 - 19. 該押圧を減圧しながら行う請求項16又は17に記載の製造方法。
- 20. 該基板の凹凸表面に反射層が形成されており、そして凹凸を有する硬化シートの表面にさらに半透明反射層を形成する請求項16~18のいずれかに記載の製造方法。
- 20 21. 光硬化性組成物のガラス転移温度が20℃以下である請求項13~20 のいずれかに記載の製造方法。
 - 22. 380~420nmの波長領域の光透過率が70%以上である請求項13~21のいずれかに記載の製造方法。
 - 23. 光硬化性転写シートの厚さが $5 \sim 300 \mu$ mである請求項 $13 \sim 220$ いずれかに記載の製造方法。
 - 24. 請求項13~23のいずれかに記載の製造方法により得られる光情報記

録媒体。

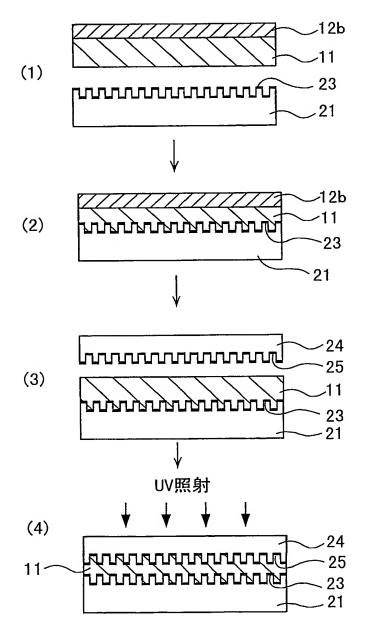
15

- 25. 重量平均分子量が5000以上である光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物からなり、そして少なくとも一方の表面の表面粗さRaが30nm以下である光硬化性転写シート。
 - 26. 光硬化性組成物のガラス転移温度が20℃以下である請求項25に記載の光硬化性転写シート。
- 10 27. 該表面粗さRaが10nm以下である請求項25又は26に記載の光硬化性転写シート。
 - 28. さらに380~420nmの波長領域の光透過率が70%以上である請求項25~27のいずれかに記載の光硬化性転写シート。
 - 29. 厚さが $5\sim300\mu$ mである請求項 $25\sim28$ のいずれかに記載の光硬化性転写シート。
- 30. 重量平均分子量が5000以上である光重合性官能基を有する反応性ポ 20 リマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物を溶融状態で、表面粗さ Raが30nm以下である支持体の該表面上に流延することを特徴とする請求項 25~29のいずれかに記載の光硬化性転写シートの製造方法。
- 31. 重量平均分子量が5000以上である光重合性官能基を有する反応性ポ 25 リマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物を含む塗布液を、表面粗 さRaが30nm以下である支持体の該表面上に塗布、乾燥することを特徴とす る請求項25~29のいずれかに記載の光硬化性転写シートの製造方法。

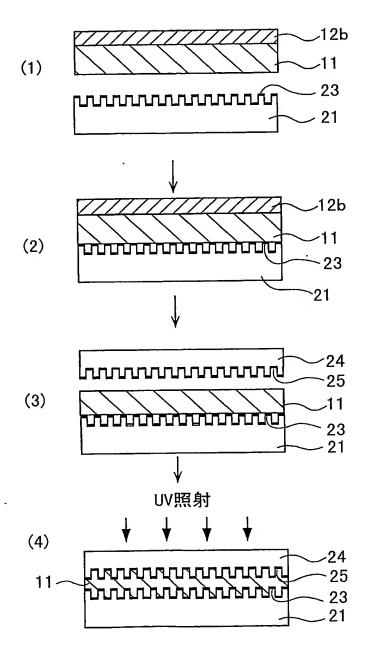
第1図



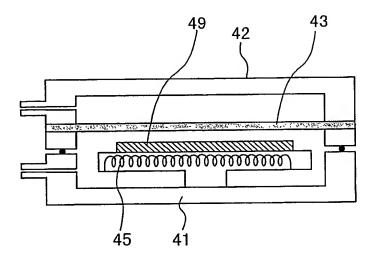
第2図



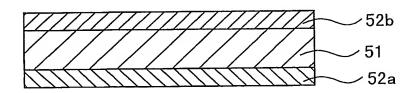
第3図



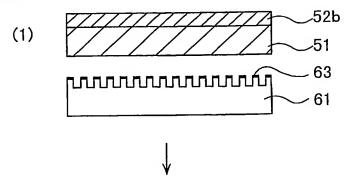
第4図

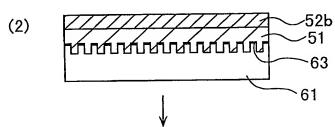


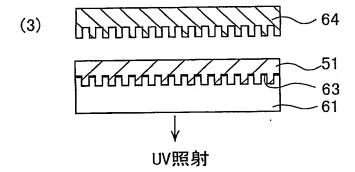
第5図

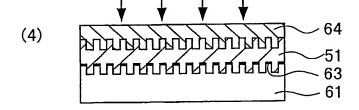


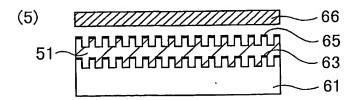
第6図



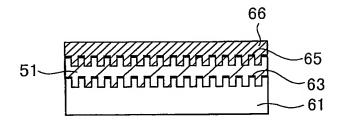




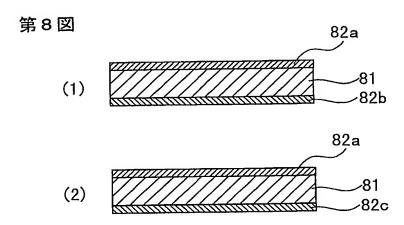




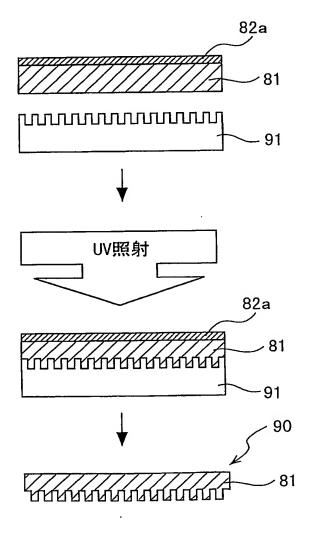
第7図

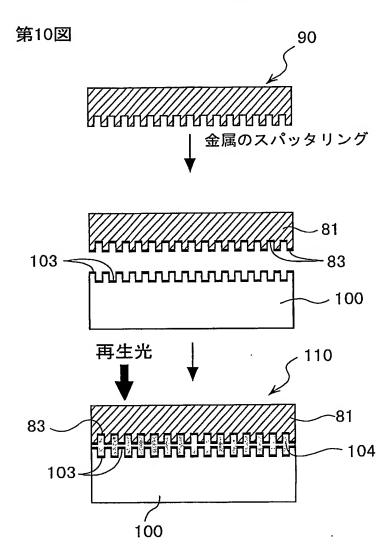


7/10

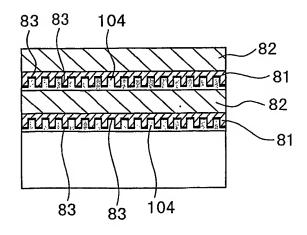


第9図

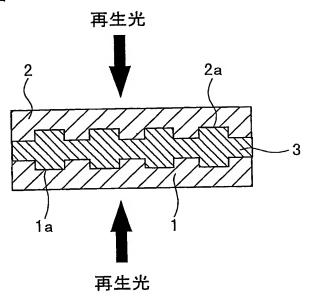




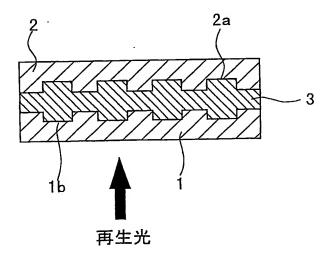
第11図



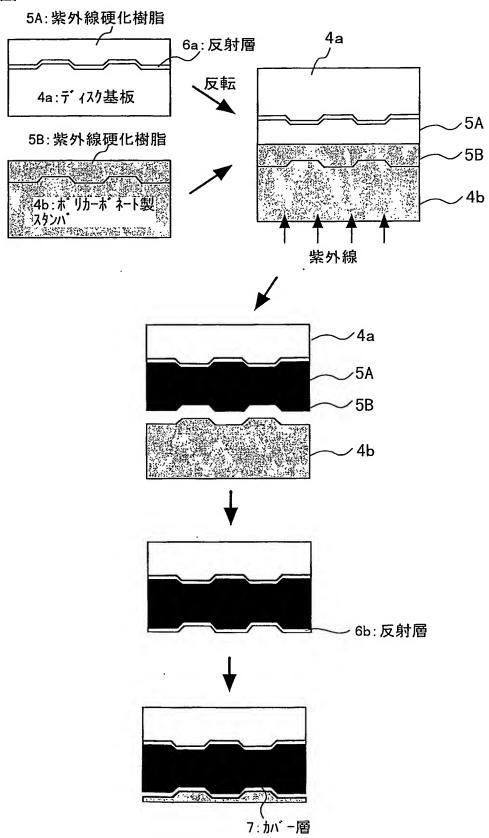
第12図



第13図



第14図



BEST AVAILABLE COPY



ional application No.
PCT/JP03/02786

A. CLASSIFICATION OF Int.Cl ⁷ C09J7	SUBJECT MATTER 7/02, G11B7/26		
According to International P	atent Classification (IPC) or to both nati	ional classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED			
Minimum documentation se	arched (classification system followed by 7/02, G11B7/26	y classification symbols)	
Jitsuyo Shinan Kokai Jitsuyo S	Koho 1922-1996 Shinan Koho 1971-2003	extent that such documents are included i Toroku Jitsuyo Shinan Koho Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1994–2003 1996–2003
Electronic data base consult	ed during the international search (name	e of data base and, where practicable, sear	ch terms used)
C. DOCUMENTS CONSI	DERED TO BE RELEVANT		
Category* Citation	of document, with indication, where app	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,Y JP 2000- 28 July	-207777 A (Bridgestone, 2000 (28.07.00), Par. Nos. [0026] to [e Corp.),	1-31
28 July Claims;	X,Y JP 2000-207779 A (Bridgestone Corp.), 28 July, 2000 (28.07.00), Claims; Par. Nos. [0026] to [0031] (Family: none)		1-31
X,Y JP 2002-25116 A (Bridgestone Corp.), 25 January, 2002 (25.01.02), Claims; Par. Nos. [0010] to [0012], [0015] to [0020], [0030] to [0037] (Family: none)		1-31	
			İ
Further documents ar	e listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search 16 April, 2003 (16.04.03) "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot document of particular relevance; the claimed invention			he application but cited to lerlying the invention claimed invention cannot be tred to involve an inventive e claimed invention cannot be p when the document is a documents, such a skilled in the art family
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Telephone No.			



Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-169956 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 30 June, 1997 (30.06.97), Claims; Par. Nos. [0023] to [0025], [0015] to [0020], [0030] to [0037] (Family: none)	1-31
P,A	JP 2002-241711 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims; Par. Nos. [0002] to [0006], [0011] to [0023], [0033] (Family: none)	1-31



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C09J7/02, G11B7/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C 0 9 J 7/0 2, G 1 1 B 7/2 6

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献 関連する				
引用文献の	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号		
カテゴリー* X, Y	JP 2000-207777 A (株式会社ブリヂストン) 2000.07.28 特許請求の範囲、【0026】-【0031】 (ファミリーなし)	1–31		
X, Y	JP 2000-207779 A (株式会社ブリヂストン) 2000.07.28 特許請求の範囲、【0026】-【0031】 (ファミリーなし)	1-31		
x, y	JP 2002-25116 A (株式会社ブリヂストン) 2002.01.25 特許請求の範囲、【0010】-【0012】、【0015】-【0020】、【003 0】-【0037】 (ファミリーなし)	1-31		

区欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献 (理由を付す)
- 「〇」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 16.04.03 国際調査報告の発送日 06.05.03 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

	国際設置告	国際出願番 ^貝 CT/JP03	3/02786
C(続き).	関連すると認められる文献		関連する
引用文献の		は、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
<u>カテゴリー*</u> Y	JP 9-169956 A (大日本インキ化学工業株 特許請求の範囲、【0023】-【0025】、【 0】-【0037】 (ファミリーなし)	式会社)1997.06.30 [0015] -【0020】、【003	1-31
PA	JP 2002-241711 A (日立化成工業株式会社特許請求の範囲、【0002】-【0006】、【0033】 (ファミリーなし)	生) 2002.08.28 [0011] - [0023]、	1-31